

ZUR KENNTNIS DER
REAKTIONSWEISEN DER ZWEIKERNIGEN
CARBONYL-METALLATE (-I) DER
VI. NEBENGRUPPE UND DES EISENS
MIT INDIUM (III)-, GERMANIUM (IV)-
UND ZINN (IV)-HALOGENIDEN

von
Eduard Sixtus
aus Nürnberg

1976

1976 № 4 68

ZUR KENNTNIS DER
REAKTIONSWEISEN DER ZWEIKERNIGEN
CARBONYL-METALLATE (-I) DER
VI. NEBENGRUPPE UND DES EISENS
MIT INDIUM (III)-, GERMANIUM (IV)-
UND ZINN (IV)-HALOGENIDEN



Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Eduard Sixtus
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 1976

Vorsitzender
der Promotionskommission : Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter : Professor Dr. H. Behrens

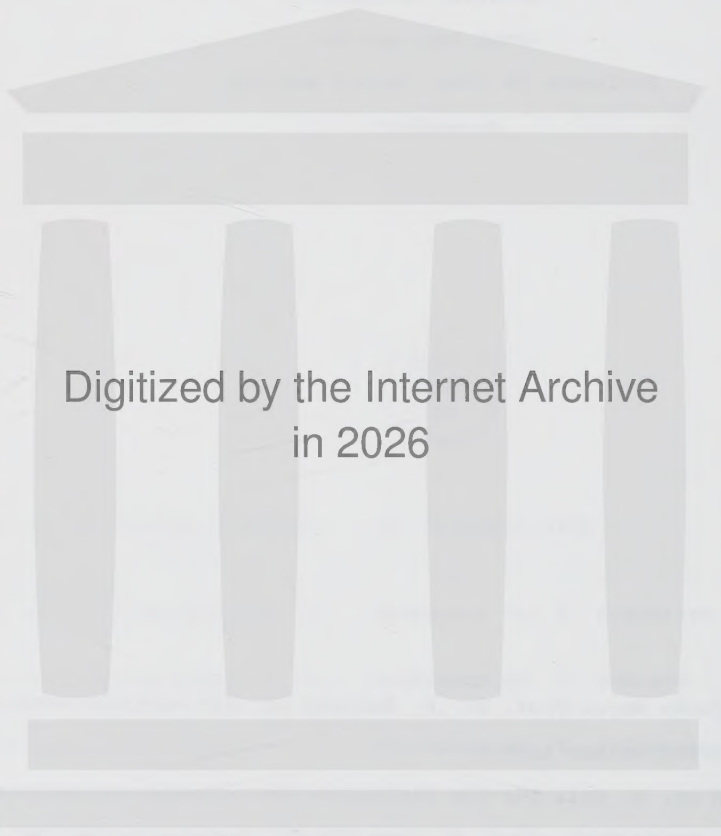
Zweitberichterstatter : Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Behrens für die vertrauensvolle
Förderung meiner Arbeit,

Herrn Dr. M. Moll für die Diskussion der Schwingungsspektren
sowie Herrn Dipl.-Chem. E. Sepp für die Interpretation der
Massenspektren.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich
Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Prof. Dr. H. Burzlaff.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
I. Über die Reaktionsweisen der Dinatrium-dekacarbonyl- dimetallate des Chrms, Molybdäns und Wolframs mit Germanium(IV)- und Zinn(IV)-halogeniden	1
a. Einleitung	1
b. Darstellung der Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$)	12
c. Schwingungsspektren der Verbindungen $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$)	15
II. Über die Reaktionsweisen der Dinatrium-dekacarbonyl- dimetallate des Chrms, Molybdäns und Wolframs mit Indium(III)-halogeniden	28
a. Einleitung	28
b. Darstellung der Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5InX \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$)	33
c. Schwingungsspektren der Verbindungen $M(CO)_5InX \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$)	34
d. Kristallstruktur von $Cr(CO)_5InBr \cdot THF$	41
III. Über die Reaktionsweisen des Dikalium-oktacarbonyl- diferrats mit Alkyl- bzw. Arylzinn(IV)-chloriden	51
a. Einleitung	51

b.	Darstellung der Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)	54
c.	Massenspektren der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$	56
d.	Schwingungsspektren der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)	66
EXPERIMENTELLER TEIL		74
Arbeitsmethodik		74
I.	Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)	75
II.	Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)	78
III.	Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)	80
ZUSAMMENFASSUNG		82

ALLGEMEINER TEIL

I. Über die Reaktionsweisen der Dinatrium-dekacarbonyl-di-metallate des Chrms, Molybdäns und Wolframs mit Germanium(IV)- und Zinn(IV)-halogeniden

a. Einleitung

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Arbeitskreise mit Einschleibungsreaktionen von Germanium(II)- und Zinn(II)-halogeniden in die Metall-Metall-Bindungen von zweikernigen Metallcarbonylen bzw. Cyclopentadienylmetallcarbonylen sowie in die Metall-Halogen-Bindungen von Halogeno-carbonylmetall- bzw. Halogeno-cyclopentadienylcarbonyl-metall-Komplexen beschäftigt.

Nach Untersuchungen von Graham und Mitarbeitern ^{1, 2)} führen solche Umsetzungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹⁾ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ²⁾ gemäß,



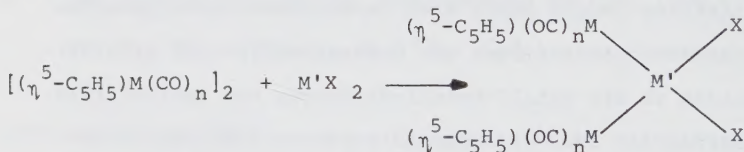
(M' = Ge, Sn; X = Cl, Br)



-
- 1) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1966).
 - 2) J. Hoyano, D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 201 (1968).

zu den betreffenden Dihalogeno-bis [carbonylmetallato]-germanium(IV)- bzw. zinn(IV)-Komplexen mit Co-M'-Co- bzw. Mn-Sn-Mn-Bindungen. (M' = Ge, Sn).

Ähnliche Insertierungsreaktionen mit Germanium(II)- und Zinn(II)-halogeniden lassen sich auch bei den dimeren Cyclopentadienyl-metallcarbonylen der VI. Nebengruppe ³⁾ sowie des Eisens ⁴⁻⁶⁾ und Nickels ¹⁾ beobachten:



(n = 3 für M = Mo, W; n = 2 für M = Fe; M' = Ge, Sn; X = Cl, Br, J).

Allerdings wurde beim Nickel nur das SnCl₂-verbrückte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2\text{SnCl}_2$ erhalten ¹⁾.

Vor kurzem gelang es Kruck und Mitarbeitern ⁷⁾, die Chromkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br) durch Umsetzung

- 3) N. Flitcroft, D.A. Harbourne, J. Paul, P.M. Tucker und F.A.G. Stone, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1139.
- 4) F. Bonati und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (London) 1964, 179.
- 5) J.D. Cotton und R.M. Peachey, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 727 (1970).
- 6) A.R. Manning und P. Hackett, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1487.
- 7) Th. Kruck, H. Breuer und F.J. Becker, Z. Naturforsch. 29b, 55 (1974).

von Tetraäthylammonium-cyclopentadienyltricarbonyl-chromat mit SnCl_2 oder SnBr_2 darzustellen:



Bereits 1967 hatten Bonati und Mitarbeiter ⁸⁾ den entsprechenden Molybdänkomplex aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ und SnCl_2 unter Freisetzung von metallischem Quecksilber erhalten.

Stephens ⁹⁾ konnte anhand einer Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2\text{SnCl}_2$ zeigen, daß die Einzelmoleküle dieser Verbindung, ebenso wie die des Dichloro-bis[pentacarbonylmanganato]-zinn(IV)-Komplexes $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{SnCl}_2$ ¹⁰⁾, am Zinnatom eine verzerrt tetraedrische und am Chrom- bzw. Manganatom eine verzerrt oktaedrische Anordnung aufweisen. Einschleibungsreaktionen von Zinn(II)-halogeniden in substituierte Kobaltcarbonylkomplexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) wurden erstmals von Bonati und Mitarbeitern ¹¹⁾ und Manning und Mitarbeitern ¹²⁾ durchgeführt.

8) F. Bonati, S. Cenini und R. Ugo, J. Chem. Soc. (A), 1967, 932.

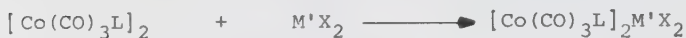
9) F.S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 230.

10) H. Preut, W. Wolfes und H.J. Haupt, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 121 (1975).

11) F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli und R. Ugo, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 107 (1965).

12) P. Hackett und A.R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2257.

Behrens und Hüller ¹³⁾ dehnten diese Untersuchungen auch auf das GeCl_2 (als CsGeCl_3) aus und setzten hierfür substituierte Kobaltcarbonyle ein, in denen CO-Gruppen durch PET_3 oder $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ersetzt sind:



($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{P}(\text{PhO})_3, \text{PET}_3$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

bzw.



($(\text{P-P}) = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$, $\text{M}' = \text{Ge}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M}' = \text{Sn}$, $\text{X} = \text{Br}$).

Die Komplexe $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{SnCl}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) konnten von den zuletzt genannten Autoren ¹³⁾ auch durch neue Hochdrucksynthesen aus Kobaltmetall und SnCl_2 bzw. Kobaltmetall, PPh_3 und SnX_2 unter hohem CO-Druck (200 bar) und 200°C dargestellt werden.

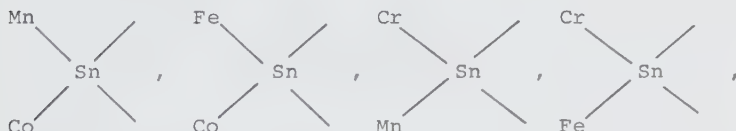
Zahlreiche neue Dichloro-bis(carbonylm Metallato)-zinn(IV)-, bzw. Chloro-tris(carbonylm Metallato)-zinn(IV)-Komplexe, in denen verschiedene Übergangsmetalle an das Zinn gebunden sind, wurden von Behrens und Görting ¹⁴⁾ im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen erhalten:

13) R. Hüller, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

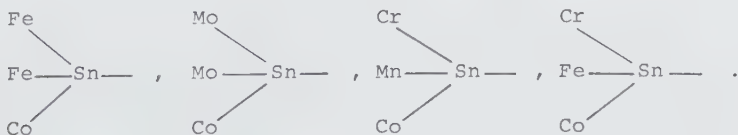
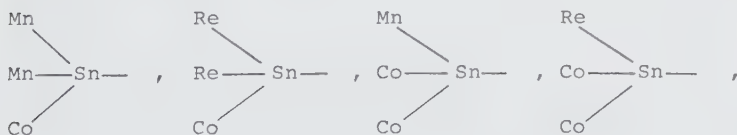
14) K. Görting, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg (1976).



Auf diesen Reaktionswegen lassen sich verschiedenartige Komplexe, z.B. mit den folgenden Metallkombinationen, zugänglich machen:



sowie



Am Beispiel des $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, das wie das isoelektronische $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch eine unverbrückte Metall-Metall-Bindung charakterisiert ist ¹⁵⁾, gelang Ruff ¹⁶⁾ erstmalig die Einschle-

15) L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7312, (1970).

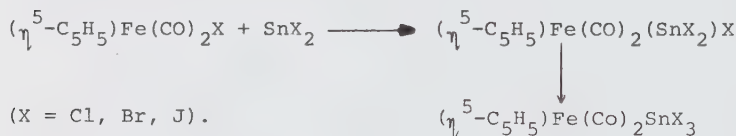
16) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2080 (1967).

bung von SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) in die Metall-Metall-Bindung eines anionischen Carbonylkomplexes:



($\text{M}' = \text{Ge}, \text{X} = \text{Cl}; \text{M}' = \text{Sn}, \text{X} = \text{Cl}, \text{J}$).

Bei der Insertierung von SnX_2 in die Eisen-Halogen-Bindung der Halogeno-cyclopentadienyl-eisencarbonyle konnten Bonati und Wilkinson ⁴⁾ bzw. Manning ¹⁷⁾ zeigen, daß zunächst Komplexe gebildet werden, in denen das Zinn(II)-halogenid koordinativ an das Übergangsmetall gebunden ist. Anschließend erfolgt dann eine intramolekulare Wanderung des Halogens X vom Übergangsmetall zum Zinn:



($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).

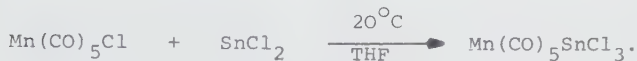
Nachdem Gorsich ¹⁸⁾ durch Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und anschließender Chlorierung den Trichloro-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3$ erhielt, gelang Behrens und Burkon ¹⁹⁾

17) A.R. Manning, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1966, 906.

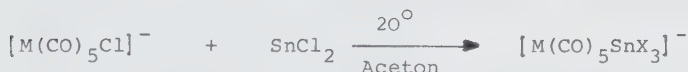
18) R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962).

19) H. Behrens und H.P. Burkon, unveröffentlichte Ergebnisse.

die Darstellung des gleichen Verbindungstyps auch durch Einschlebung von SnCl_2 in die Mangan-Halogen-Bindung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{Cl}$ ($\text{L-L} = \text{bipy}, \text{phen}$) :



In der gleichen Weise ist auch die Insertierung von Zinn(II)-halogeniden in die Metall-Halogen-Bindung der Halogenopentacarbonylmetailat(O)-Anionen der VI. Nebengruppe möglich, die mit den entsprechenden Neutralkomplexen des Mangans isoelektronisch sind ^{19, 34}):



($\text{X} = \text{Cl}$ für $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Br}$ für $\text{M} = \text{Cr}$).

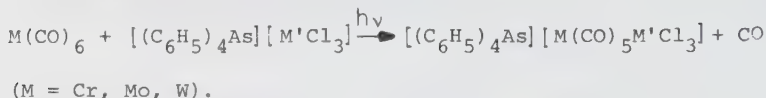
Schließlich gelang auch die Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{SnX}_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durch Einschlebung von SnCl_2 bzw. SnBr_2 in die erstmals von Behrens und Mitarbeitern ²⁰⁾ dargestellten substituierten Anionen $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{X}]^-$.

Die durch Insertierung gebildeten $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ -Anionen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erwiesen sich auf Grund analytischer und spektroskopischer Befunde als identisch mit denjenigen, die Ruff ²¹⁾ unmittelbar aus den Hexacarbonylen durch photo-

20) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J. Organomet. Chem. 22, 665 (1970).

21) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 1502 (1967).

chemische Substitution mit $[M'Cl_3]^-$ -Anionen ($M' = Ge, Sn$) erhalten konnte:



Vor kurzem berichteten Isaacs und Graham ²²⁾ von Einschleibungsreaktionen des $GeCl_2$ in die Metall-Halogen-Bindung der $[M(CO)_5Cl]^-$ -Anionen ($M = Cr, Mo, W$).

Kruck und Mitarbeiter ^{23, 24)} sowie Behrens und Werner ²⁵⁾ haben auch Verbindungen des gleichen Typs mit zwei verschiedenen Halogenatomen am Zinn beschrieben. Solche Komplexe bilden sich sowohl bei den Umsetzungen der Hexacarbonyl ²³⁾ der VI. Nebengruppe mit den erstmals von Clark und Mitarbeitern ²⁶⁾ dargestellten heterogenen Trihalogenstannido-Anionen $[SnCl_nBr_{3-n}]^-$ ($n = 1, 2$),



($n = 1, 2$; $M = Cr, Mo, W$)

als auch bei Insertierungsreaktionen von Zinn(II)-halogeniden mit den $[M(CO)_5Cl]^-$ -Komplexen ^{24, 25)}:

22) E.E. Isaacs und W.A.G. Graham, Can. J. Chem. 53, 467 (1975).

23) Th. Kruck, F.-J. Becker, H. Breuer, K. Ehlert und W. Rother, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 95 (1974).

24) Th. Kruck, K. Ehlert, W. Molls und M. Schless, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 277 (1975).

25) H. Behrens und G. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.

26) R.J.H. Clark, L. Maresca und P.J. Smith, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2687.



(X = F, Br, J; M = Cr, Mo, W)



Nach Untersuchungen von Kruck und Mitarbeitern ^{27, 28)} besitzt das $[SnCl_3]^-$ -Anionen, sowie im schwächeren Maße auch das $[GeCl_3]^-$ -Anion, ein ausgesprägtes Komplexbildungsvermögen gegenüber Übergangsmetallen in niedrigen Oxydationsstufen ²⁷⁾. Mit den ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W), $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_{12}$ und $Co_2(CO)_8$ werden im allgemeinen Monosubstitutionsprodukte gebildet. Nur im Falle des Molybdäns gelang es, durch weitere Bestrahlung auch das Disubstitutionsprodukt $[As(C_6H_5)_4]_2[Mo(CO)_4(GeCl_3)_2]$ zu isolieren ²⁷⁾. Die trisubstituierten Derivate sind leicht aus den π -Aren-metall-tricarbonylen $C_6H_6M(CO)_3$ (M = Cr, Mo) und $[SnCl_3]^-$ zugänglich ²⁸⁾, während sich die Hexakis(trichlorstannido)metallat(O)-Komplexe $[M(SnCl_3)_6]^{6-}$ (M = Cr, Mo) bei der Umsetzung von $M(C_6H_6)_2$ mit $[SnCl_3]^-$ in THF bzw. Aceton bilden.

In den letzten Jahren konnten, von den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe ausgehend, auf photochemischem Wege ²⁹⁻³³⁾

27) Th. Kruck und W. Molls, Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 159 (1976).

28) Th. Kruck und H. Breuer, Chem. Ber. 107, 263 (1974).

29) W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964).

30) H. Schumann und R. Weis, Angew. Chem. 82, 256 (1970).

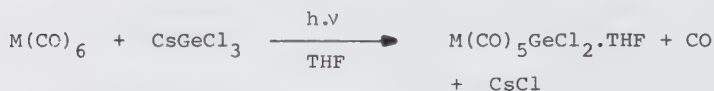
31) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 7, 1821 (1968).

32) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 8, 86 (1969).

33) Th. Kruck und W. Molls, Z. Naturforsch. 29b, 198 (1974).

zahlreiche Pentacarbonylkomplexe dargestellt werden. In diesem Zusammenhang war die Frage naheliegend, ob sich die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe unter UV-Bestrahlung auch mit GeCl_2 (als CsGeCl_3) bzw. Zinn(II)-halogeniden zu den einkernigen Germylen- bzw. Stannylenekomplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) umsetzen lassen.

Wie Uhlig, Behrens und Lindner ³⁴⁾ zeigen konnten, führen solche in THF durchgeführten Reaktionen unter Eliminierung von 1 Mol CO /Mol $\text{M}(\text{CO})_6$ jedoch stets zu diamagnetischen Komplexen, in denen die 4. Koordinationsstelle am Germanium bzw. am Zinn mit dem Solvensmolekül THF besetzt ist:



($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).

Die in dieser Publikation beschriebenen solvensfreien Verbindungen, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ bedürfen insofern einer Korrektur, als bei der Aufarbeitung offenbar die THF-Moleküle durch H_2O -Moleküle ersetzt wurden, so daß die genannten Komplexe daher als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

34) D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 401, 233 (1973).

$\text{W}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuliert werden müssen ³⁵⁾.

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen ist es, die Frage zu klären, ob die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{M}' = \text{Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) auch durch Umsetzung der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) ³⁶⁻³⁸⁾ mit den Tetrahalogeniden des Germaniums und des Zinns erhalten werden können.

35) E. Sixtus, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

36) H. Behrens und W. Haag, Chem. Ber. 94, 321 (1961).

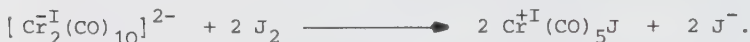
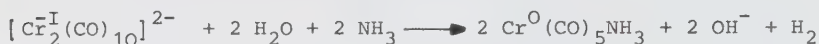
37) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

38) E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, J. Organomet. Chem. 15, 165 (1968).

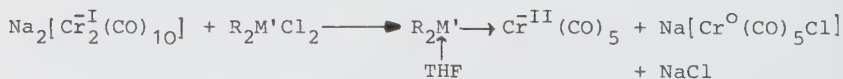
b. Darstellung der Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$

(M = Cr, Mo, W; M' = Ge, Sn; X = Cl, Br, J)

Für die Reaktionsweisen der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate der VI. Nebengruppe sind Reaktionen charakteristisch, bei denen die Metall-Metall-Bindungen in den Anionen gelöst werden. Dies kann entweder durch Insertierungsreaktionen mit $SnCl_2$ ¹⁶⁾ bzw. Hg ³⁹⁾ oder durch verschiedenartige Oxydationsreaktionen erfolgen^{40, 41)}:



Eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung in den Anionen kann aber auch durch einen Disproportionierungsmechanismus bewirkt werden, wie dies von Marks⁴²⁾ bei der Umsetzung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit $R_2M'X_2$ bei $-78^\circ C$ in THF gezeigt wurde:



(R = CH_3 für M' = Sn, Ge; R = C_4H_9 für M' = Sn).

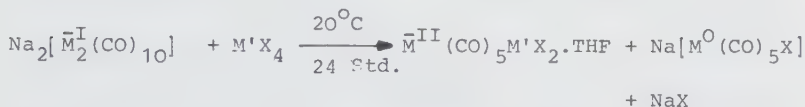
39) H. Behrens, H.D. Feilner, E. Lindner und D. Uhlig,
Z. Naturforsch. 26b, 990 (1971).

40) H. Behrens und W. Klek, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 151 (1957).

41) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349, (1961).

42) T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7090 (1971).

Eigene Versuche haben nun ergeben, daß die Umsetzungen der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Germanium(IV)- bzw. Zinn(IV)-halogeniden in THF in analoger Weise verlaufen und hierbei die in Tab.1 aufgeführten Komplexe entstehen:



(M = Cr, Mo, W; M' = Ge, Sn; X = Cl, Br, J).

Tab. 1:

Cr(CO) ₅ GeCl ₂ .THF	Mo(CO) ₅ GeCl ₂ .THF	W(CO) ₅ GeCl ₂ .THF
Cr(CO) ₅ GeBr ₂ .THF	Mo(CO) ₅ GeBr ₂ .THF	W(CO) ₅ GeBr ₂ .THF
Cr(CO) ₅ GeJ ₂ .THF	Mo(CO) ₅ GeJ ₂ .THF	W(CO) ₅ GeJ ₂ .THF
Cr(CO) ₅ SnCl ₂ .THF	Mo(CO) ₅ SnCl ₂ .THF	W(CO) ₅ SnCl ₂ .THF
Cr(CO) ₅ SnBr ₂ .THF	Mo(CO) ₅ SnBr ₂ .THF	W(CO) ₅ SnBr ₂ .THF
Cr(CO) ₅ SnJ ₂ .THF	Mo(CO) ₅ SnJ ₂ .THF	W(CO) ₅ SnJ ₂ .THF

Durch diese Untersuchungen war es möglich, die Verbindungs-
klasse der Pentacarbonyl-metallato-germanium(IV)- bzw.
zinn(IV)-Komplexe der VI. Nebengruppe erheblich zu erweitern
und hierbei Verbindungen zu synthetisieren, bei denen an
Stelle der beiden Alkyl-Gruppen zwei Halogenatome an das zen-
trale Germanium-bzw. Zinnatom gebunden sind.

Die Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2 \cdot \text{THF}$
(Tab.1), die in polaren Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich
sind und sich hierin als Nichtelektrolyte erweisen, sind mit

den Verbindungen identisch, die Uhlig, Behrens und Lindner ³⁴⁾ auf photochemischem Wege aus den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe und GeCl_2 und SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) darstellen konnten. Anhand der Schwingungsspektren und der Bestimmung der relativen Molekülmasse läßt sich ihre monomere Struktur eindeutig nachweisen.

Massenspektren konnten bei keiner Verbindung erhalten werden, da die Komplexe schlecht verdampfen und sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Das koordinativ an die Zentralatome gebundene THF läßt sich in keinem Fall entfernen. Es ist also auf diesem Wege nicht möglich, Germen- bzw. Stannylenderivate mit 3-fach koordiniertem Germanium oder Zinn zu erhalten. Dagegen gelang es Lappert und Mitarbeitern ⁴³⁾, die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{Sn}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), durch photochemische Bestrahlung der Hexacarbonyle mit der in ihrem chemischen Verhalten "carbenanalogen" Zinn(II)-Verbindung $\text{Sn}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)_2]$ in n-Hexan zu erhalten. Vom Chrom-Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sn}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)_2]$ liegt inzwischen eine Kristallstruktur vor ⁴⁴⁾.

Der Ablauf der Umsetzungen zwischen $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{M}'\text{X}_4$ ($\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) konnte durch quantitative Bestimmungen der $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ -Anionen eindeutig bewiesen werden, welche sich als schwerlösliche $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ -Komplexe ⁴⁵⁾ ausfällen lassen.

43) P.J. Davidson und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 317.

44) J.D. Cotton, P.J. Davidson, D.F. Goldberg, M.F. Lappert und K.M. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 893.

45) E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, J. Chem. Soc. (London) 1963, 2068.

c. Schwingungsspektren der Verbindungen $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$

$(M = Cr, Mo, W; M' = Ge, Sn; X = Cl, Br, J)$

Sämtliche Komplexe des Typs $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$) sind in ihren CH_2Cl_2 -Lösungsmittelspektren im $\nu(CO)$ -Bereich im wesentlichen durch 4 Absorptionen gekennzeichnet (Tab. 2-4 und 7-9). Nach der Methode der lokalen Symmetrie sind für $M(CO)_5L$ -Komplexe (C_{4v}) 3 IR-aktive $\nu(CO)$ -Banden ($2A_1 + E$) zu erwarten. Infolge der asymmetrischen $M'X_2 \cdot THF$ -Gruppierung kann in den Komplexen $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ die Symmetrie von C_{4v} nach C_s erniedrigt werden, wodurch 5 $\nu(CO)$ Valenzschwingungen auftreten sollten ($3A' + 2A''$). Nur bei den Komplexen $Mo(CO)_5SnX_2 \cdot THF$ beobachtet man 3 $\nu(CO)$ -Banden. Weiterhin treten in den KBr-Spektren sämtlicher Verbindungen die $\nu(CH)$ -, $\nu(CC)$ - und $\delta(CH)$ - bzw. $\delta(CC)$ -Valenz- und Deformationsschwingungen für THF auf, die mit den von Palm und Bissel ⁴⁶⁾ für das Tetrahydrofuran gefundenen Werten exakt übereinstimmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Banden in den Tabellen jedoch nicht berücksichtigt. Somit können die $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ -Komplexe aufgrund ihrer kurzwelligen IR-Spektren eindeutig als Pentacarbonylderivate mit koordiniertem THF ausgewiesen werden.

Zu ihrer weiteren Charakterisierung sind die langwelligen Schwingungsspektren von entscheidender Bedeutung (Tab. 2-4. und 7-9). Allerdings bereitet speziell die Zuordnung der $\nu(M'X)$ - und teilweise auch der $\nu(MM')$ -Valenzschwingungen Schwierigkeiten, da im Bereich von $500-150\text{ cm}^{-1}$ neben den Eigenschwingungen des THF auch Deformations- bzw. tilt-Schwingungen

46) A. Palm und E.R. Bissel, Spectrochim. Acta 16, 459 (1960).

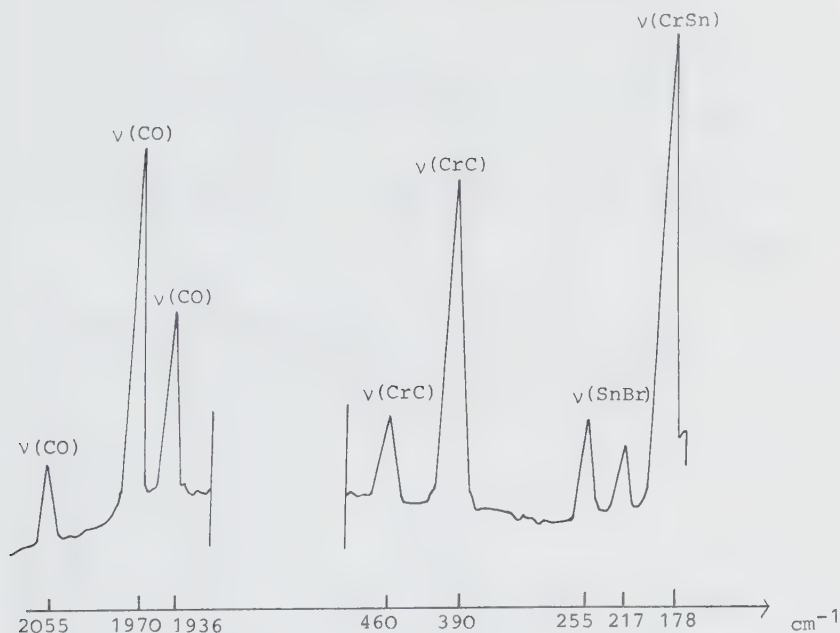
des an das Germanium bzw. Zinn koordinativ gebundenen THF auftreten. Genaue Aussagen lassen sich daher nur machen, wenn die FIR-Spektren mit den entsprechenden Ramanspektren und den Schwingungsspektren der THF-Addukte der Germanium- und Zinntetrahalogenide kombiniert werden (Tab. 5 und 6). Da letztere nur beim Zinn als definierte $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{THF}$ -Komplexe ^{47, 48)} bekannt sind und sich mit Ausnahme der drei Chrom-Zinn-Verbindungen die übrigen $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2 \cdot \text{THF}$ -Komplexe im Laserstrahl zersetzen, ist eine Zuordnung der $\nu(\text{M}'\text{X})$ -Valenzschwingungen daher nur beim $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2 \cdot \text{THF}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2 \cdot \text{THF}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2 \cdot \text{THF}$ möglich. In den Schwingungsspektren der $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{THF}$ -Addukte, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind, beobachtet man stets 2 Absorptionen des THF bei ca. 280 und 220-200 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen des an das Zinn koordinierten THF entsprechen (Tab. 5).

Charakteristisch für die Ramanspektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnX}_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind neben den 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden vor allem die intensiven Absorptionen unterhalb 190 cm^{-1} , die den jeweiligen $\nu(\text{CrSn})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind (Tab. 6, Abb. 1).

47) H.H. Sisler, H.H. Batey, B. Pfahler und R. Mattair,
J. Amer.Chem. Soc. 70, 3821 (1948).

48) H.H. Sisler, E.E. Schilling und W.O. Gravens, J. Amer.Chem.
Soc. 73, 426 (1951).

Abb. 1: Festkörper-Ramanspektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2\cdot\text{THF}$

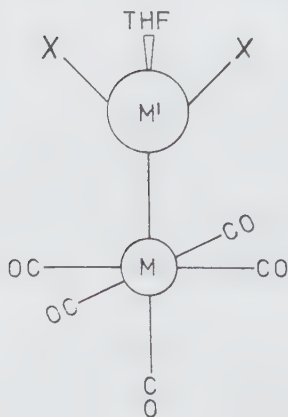


Somit können die in den FIR-Spektren der drei Chrom-Zinn-Verbindungen auftretenden Banden bei 340 und 323 bzw. bei 250 und 220 bzw. bei 217 und 207 cm^{-1} der symmetrischen und asymmetrischen $\nu(\text{SnX})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden (Tab. 2).

Analogieschlüsse für die übrigen Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2\cdot\text{THF}$ sind deshalb nicht sinnvoll, da bereits in den Schwingungsspektren von $\text{SnX}_4\cdot 2\text{THF}$ die THF-Schwingungen mit unterschiedlicher Intensität und Bandenlage auftreten. Da sich diese ohnehin mit den $\nu(\text{M}'\text{X})$ -Valenzschwingungen überlagern, ist eine Zuordnung nur aufgrund der Festkörper FIR-

Spektren problematisch (Tab. 3,4 und 7-9). Trotzdem kann der Schluß gezogen werden, daß sämtlichen Komplexen $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$), in Übereinstimmung mit den Molmassebestimmungen, die gleiche monomere Struktur zugrunde liegt, in der die Metalle der VI. Nebengruppe eine verzerrt oktaedrische, das Germanium und das Zinn eine verzerrt tetraedrische Umgebung aufweisen (Abb. 2).

Abb. 2: Strukturvorschlag für die Komplexe $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$
($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$)



Tab. 2: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SnX}_2\cdot\text{THF}$
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SnCl}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SnBr}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SnI}_2\cdot\text{THF}$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2975 st b		2970 st b		2975 ss b		v(C-H)
2900 st		2900 st		2920 ss		
2070 s	2070 st	2070 s	2070 s	2070 s	2070 s	
1987 s	1984 stt	1990 st	1984 st b	1970 s	1984 st	v(CO)
1930 stt	1950 st b	1940 stt b	1990 stt	1930 stt b	1947 st b	
	1910 stch	1910 stch		1910 stch	1915 stch	
140 stch		160 st		217 m		v(SnX)
323 st b		220 st		207 m b		
300 st				194 m		
283 stch						(THF)
190 s		160 s		144 s		
						v(C-H)

st = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach,
stch = Schulter, b = breit.

Tab. 3: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnX}_2\cdot\text{THF}$
 (X = Cl, Br, J) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2\cdot\text{THF}$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2980 ss		2960 ss] b 2930 ss]		2964 ss		$\nu(\text{CH})$
2075 s	2060 ss	2084 m	2080 s	2084 m	2060 m	
1975 Sch] b	1985 sst] b	1980 Sch]	1985 sst] b	1976 Sch]	1985 sst, b	$\nu(\text{CO})$
1955 sst	1960 Sch]	1945 sst b 1910 Sch]	1955 Sch]	1947 st b 1906 Sch]		
340 Sch]		280 m		287 st] b		$\nu(\text{SnX}) + \text{THF}$
320 sst] b		244 sst] b		274 Sch]		
310 sst] b		230 Sch]		206 Sch]		
300 Sch]		204 s		195 sst b 178 Sch]		
192 st		164 ss				$\nu(\text{MoSn})$

Tab. 4: Charakteristische IR-Absorptionen von $W(CO)_5SnX_2 \cdot THF$
(X = Cl, Br, J) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$W(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$		$W(CO)_5SnBr_2 \cdot THF$		$W(CO)_5SnJ_2 \cdot THF$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2980 ss 2880 ss 2084 s 1990 Sch 1935 sst	b b 2090 s 1987 Sch 1950 sst 1915 Sch	2970 ss 2920 ss 2084 m 1932 sst, b	b b 2080 s 2015 Sch 1978 sst 1953 Sch	2975 ss 2930 ss 2080 s 2000 Sch 1950 sst	b b 2075 s 2015 Sch 1985 sst 1945 Sch	v(CH) v(CO)
340 Sch 323 st 317 st 306 sst 192 st		280 s 245 sst 202 st		280 m 192 s 172 s		
				138 m		v(SnX) + THF v(WSn)

Tab. 5: Festkörper-Schwingungsspektren von $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) im Bereich von 400 bis 150 cm^{-1}

Verbindung	FIR/PE	Raman	Zuordnung
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{THF}$	340 st	345 ss	$\nu(\text{SnCl}) e_u$
	321 Sch	323 sst	$\nu(\text{SnCl}) a_{1g}$
	283 s	263 s	THF
	221 m		THF
	162 Sch	171 s	$\delta(\text{SnCl}) a_{1g}$
	153 sst		$\delta(\text{SnCl}) e_u$
$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{THF}$	280 s-m		THF
	246 sst		$\nu(\text{SnBr}) e_u$
	204 m	207 sst	$\nu(\text{SnBr}) a_{1g} + \text{THF}$
		161 s-m	THF
	140 ss		$\delta(\text{SnBr}) a_{1g}$
	120 m		$\delta(\text{SnBr}) e_u$
$\text{SnJ}_4 \cdot 2\text{THF}$	280 s		THF
	214 sst		$\nu(\text{SnJ}) e_u + \text{THF}$
	207 Sch		

Tab. 6: Festkörper-Ramanspektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnX}_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) im Bereich von 2100 bis 1900 cm^{-1} u. 500 bis 150 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2 \cdot \text{THF}$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2 \cdot \text{THF}$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2 \cdot \text{THF}$	Zuordnung
2052 m	2055 m		$\nu(\text{CO})$
1967 sst	1970 sst		
1926 m-st	1936 st		
535 m-st	557		$\nu(\text{CrCO})$
465 m-st	460 m-st		$\nu(\text{CrC})$
396 sst	390 sst		
327 s-m	255 m	212 s, b	$\nu(\text{SnX})$
300 s	217 m		
188 sst	178 sst	148 sst	$\nu(\text{CrSn})$

Tab. 7: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeX}_2\cdot\text{THF}$
(X = Cl, Br, J) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeBr}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeJ}_2\cdot\text{THF}$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2970 ss 2940 ss 2076 s 1997 s 1935 sst 1905 Sch	b 2075 s 1997 Sch 1983 Sch 1955 sst	2975 ss 2900 ss 2070 s 1992 Sch 1935 sst	b 2070 s 1995 Sch 1982 Sch 1933 sst	2970 ss 2880 ss 2062 s 1990 s 1950 Sch 1930 sst	b 2062 s 1985 ss 1942 Sch 1922 sst	$\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CO})$
378 st 371 st 348 sst 261 st 234 s		298 sst 253 sst		267 st 234 ss 214 s 190 m		$\nu(\text{GeX}) + \text{THF}$ $\nu(\text{CrGe})$

Tab. 8: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeX}_2\cdot\text{THF}$
(X = Cl, Br, J) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeBr}_2\cdot\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeJ}_2\cdot\text{THF}$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2980 ss] b 2940 ss 2083 s 2010 Sch 1988 Sch b 1930 sst	2083 s 2000 Sch 1985 Sch b 1965 sst	2970 ss] b 2880 ss 2083 s 2005 Sch 1985 Sch b 1950 sst	2080 ss 1983 Sch] b 1960 st	2960 ss] b 2875 ss 2083 s 2005 Sch 1990 Sch b 1945 sst	2080 s 2011 Sch 1985 sst b 1942 sst (1920 st)	$\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CO})$ Zers. $\nu(\text{GeX})+\text{THF}$ $\nu(\text{MoGe})$
372 st 345 st 254 m 232 s		296 st] b 287 st 252 st 212 s		265 sst 212 sst 190 s		

Tab. 9: Charakteristische IR-Absorptionen von $W(CO)_5GeX_2 \cdot THF$
 (X = Cl, Br, J) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$W(CO)_5GeCl_2 \cdot THF$		$W(CO)_5GeBr_2 \cdot THF$		$W(CO)_5GeJ_2 \cdot THF$		Zuordnung
KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	KBr/PE	CH_2Cl_2	
2980 ss] b		2990 ss] b		2940 ss] b		v (CH)
2940 ss]		2940 ss]		2900 ss]		
2082 s	2082 s	2080 s	2080 s	2062 s	2062 s	v (CO)
1995 Sch]	1998 Sch]	1998 Sch]	1985 Sch]	1990 s	1990 s	
1970 Sch b	1978 Sch b	1975 Sch b	b	1953 Sch]	1950 Sch]	v (GeX) + THF
1927 sst]	1955 sst]	1930 sst]	1955 sst]	1920 sst]	1930 sst]	
374 st		290 st		264 s-m		v (WGe)
348 st		269 st		210 st		
254 m		256 st		190 st		
230 ss		220 s		184 Sch		

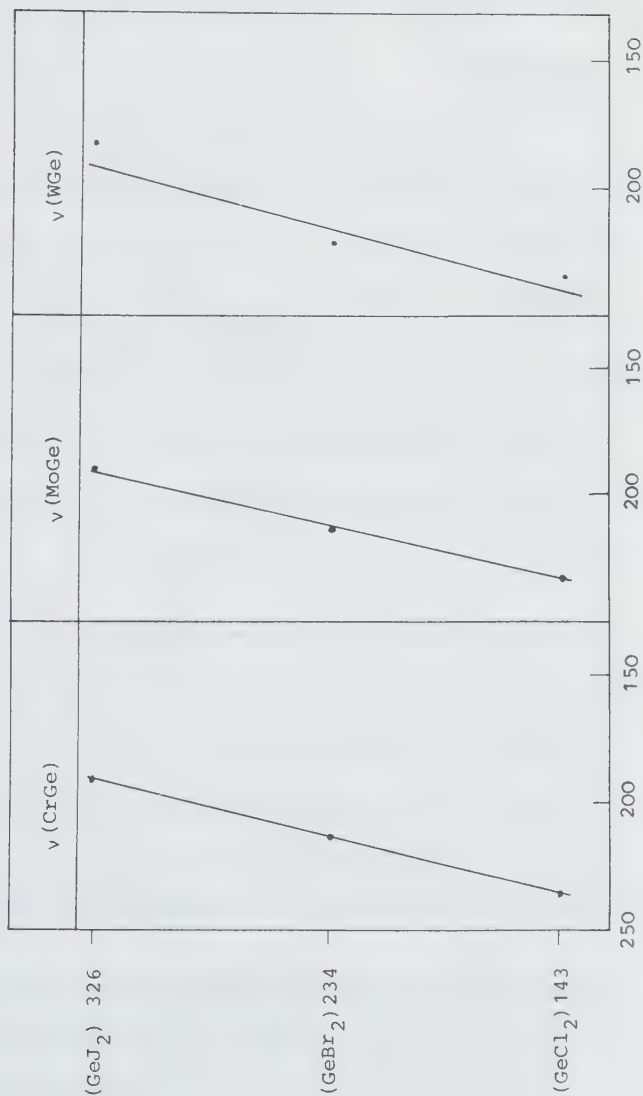
Die Verbindungen des Typs $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$) zeigen in eindrucksvoller Weise in ihren FIR/PE Festkörperspektren eine von den Halogenatomen abhängige Verschiebung der Metall-Metall-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen. So findet man die $\nu(MM')$ -Valenzschwingung ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$) bei den Chlorderivaten stets bei höheren Wellenzahlen als bei den Brom- bzw. Jodverbindungen (Tab. 2-4 und 7-9). Trägt man die Wellenzahlen der $\nu(MM')$ -Absorptionen gegen die Masse von $M'X_2$ auf, so ist in allen Fällen in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zu erkennen, wie dies am Beispiel der Germanium-Komplexe in Abb. 3 gezeigt wird.

Ebenso wie die $\nu(MM')$ -Absorptionen sind bekanntlich auch die $\nu(M'X)$ -Valenzschwingungen ($M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$) in ihrer Frequenzlage größtenteils nur von der Masse der Halogenatome abhängig, was an zahlreichen Komplexen dieser Art belegt werden konnte ⁴⁹⁾.

Weiterhin erscheint die Tatsache bemerkenswert, daß offenbar die $\nu(MM')$ -Valenzschwingung wesentlich mehr von den X-Atomen des $M'X_2$ -Restes beeinflußt wird als von der Masse des M-Atoms. So treten beispielsweise die $\nu(MM')$ -Schwingungen sämtlicher $M(CO)_5GeCl_2 \cdot THF$ -Komplexe ($M = Cr, Mo, W$) stets bei ca. 230 cm^{-1} auf.

49) A. Finch, P.N. Gates, K. Radcliffe, F.N. Dickson und F.F. Bentley, "Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy", Academic Press, London/New York, 1970, 144.

Abb. 3: Einfluß der Masse von GeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) auf die Lage der $\nu(\text{MGe})$ -Valenzschwingungen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

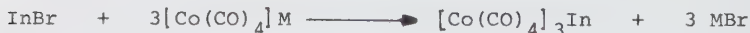


II. Über die Reaktionsweisen der Dinatrium-dekacarbonyl- dimetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Indium(III)-halogeniden

a. Einleitung

In der Literatur sind zahlreiche Komplexe mit Indium-Übergangsmetall-Bindungen beschrieben, in denen das Indium 3- oder 4-fach koordiniert ist.

Ein Beispiel für einen 3-fach koordinierten Indium-Komplex ist das von Hieber und Mitarbeitern ⁵⁰⁾ bereits 1942 unter hohem CO-Druck (200 bar) und 200°C aus den Metallen dargestellte $[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{In}$, das sich im übrigen auch aus InBr und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bildet ^{51, 52)}, und in dem aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse ⁵³⁾ die InCo_3 -Einheit trigonal-planar angeordnet ist:



(M = Na, Tl).

Läßt man InBr bei Raumtemperatur mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF rea-

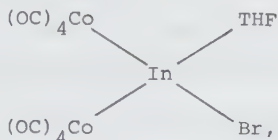
50) W. Hieber und U. Teller, Z. Anorg. Allg. Chem. 249, 43 (1942).

51) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1586 (1966).

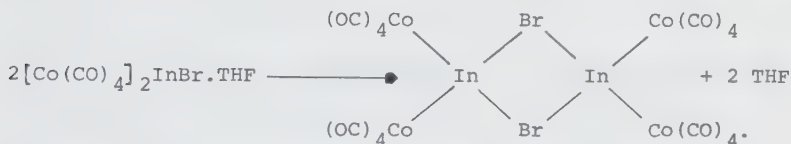
52) S.E. Pedersen, W.R. Robinson und D.P. Schussler, J. Organomet. Chem. 43, C44 (1972).

53) W.R. Robinson und D.P. Schussler, Inorg. Chem. 12, 848 (1973).

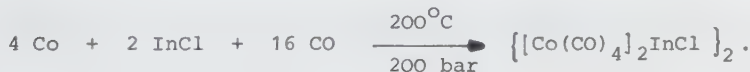
gieren, so bildet sich die 4-fach koordinierte Indiumverbindung, 51, 54)



die im Vakuum unter Abspaltung von THF dimerisiert:



In Ergänzung hierzu gelang es Behrens und Hüller ¹³⁾, $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InCl}\}_2$ auch durch Hochdrucksynthese aus metallischem Kobalt und InCl unter hohem CO-Druck zu gewinnen:



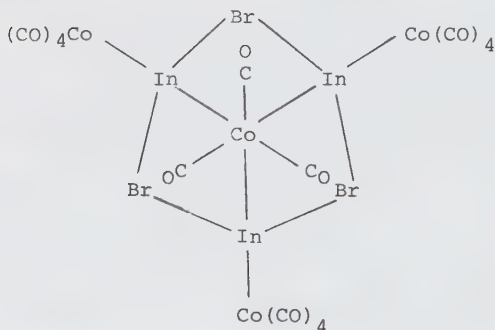
Bemerkenswerterweise liegen die beiden substituierten Kobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2\text{InCl}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P-P})]_2\text{InCl}$ ($\text{P-P} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphin)-äthan } \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$), stets monomer mit 3-fach koordiniertem Indium vor, was auf den im Vergleich zum $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest besseren Donatoreigenschaften der $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ - bzw. $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P-P})$ -Gruppen beruhen dürfte ⁵⁵⁾.

54) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1965, 591.

55) S.R.A. Bird, J.D. Donaldson und A.F. LeC. Holding, Inorg. chim. Acta 8, 149 (1974).

Setzt man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit InBr nicht in THF, sondern in Benzol um, so erhält man den Cluster-Komplex $\text{Co}_4(\text{CO})_{15}\text{In}_3\text{Br}_3$ ⁵¹⁾, in dem die drei In- und die drei Br-Atome einen gewellten Sechsring bilden. In der Mitte dieses Ringes befindet sich eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit, wobei jedes In-Atom mit dem Co-Atom dieser Gruppe und einem weiteren $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest verbunden ist (Abb. 4)^{56, 57)}.

Abb. 4: Struktur von $\text{Co}_4(\text{CO})_{15}\text{In}_3\text{Br}_3$



Führt man die gleiche Reaktion in Anwesenheit von $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ durch, so wird das komplexe Anion $\{[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{InBr}_2\}^-$ mit 4-fach koordiniertem Indium gebildet^{58, 59)}.

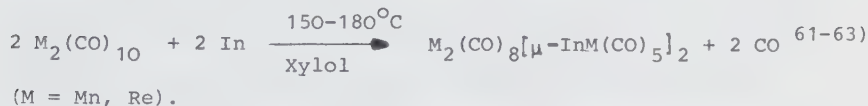
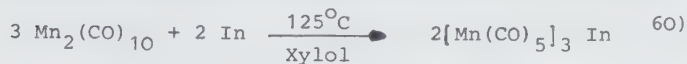
56) P.D. Cradwick, W.A.G. Graham, D. Hall und D.J. Patmore,
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1968, 872.

57) P.D. Cradwick und D. Hall, J. Organomet. Chem. 22, 203 (1970).

58) D.J. Patmore, Ph.D. Thesis, University of Alberta (1968).

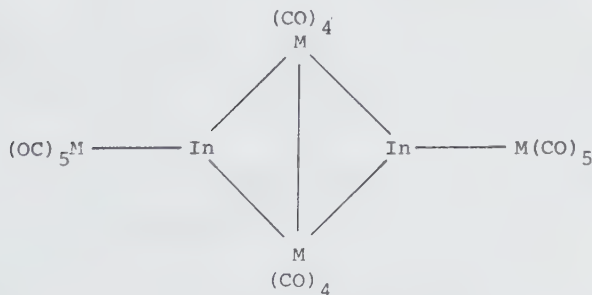
59) P.D. Cradwick, J. Organomet. Chem. 27, 251 (1971).

In neuester Zeit konnten Haupt und Mitarbeiter ⁶⁰⁻⁶⁴⁾ durch Umsetzungen von $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) mit metallischem Indium bei verschiedenen Temperaturen im Einschlußrohr neue Indium-Übergangsmetall-Komplexe darstellen:



In den $M_2(CO)_8[\mu-InM(CO)_5]_2$ -Clustern ⁶³⁾ liegen zwei $M(CO)_4$ -Gruppen mit M-M-Bindung vor, die von den beiden $M(CO)_5$ -Gruppen überbrückt werden. Die beiden 3-fach koordinierten Indiumatome und die beiden M-Atome im 4-Ring befinden sich in einer Ebene (Abb. 5).

Abb. 5: Struktur von $M_2(CO)_8[\mu-InM(CO)_5]_2$ ($M = Mn, Re$)



60) H.-J. Haupt und F. Neumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 67 (1972).

61) H.-J. Haupt und F. Neumann, J. Organomet.Chem. 74, 185 (1972).

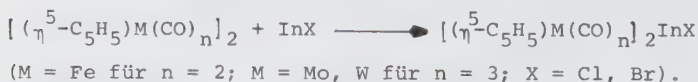
62) H.-J. Haupt, F. Neumann und H. Preut, J. Organomet. Chem. 99, 439 (1975).

63) H. Preut und H.-J. Haupt, Chem. Ber. 107, 280 (1974).

Bei der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Indium bei 190°C in Xylol konnte ein weiterer Cluster der Zusammensetzung $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ mit 4-fach koordiniertem Indium isoliert werden ^{62, 64}). Das Metallgerüst besteht aus einem Re_4 -Tetraeder über dessen vier Flächen eine $\text{Re}(\text{CO})_5\text{In}$ -Gruppe so angeordnet ist, daß sie 3-fach verbrückend wirkt. Einen eleganten Weg für die Synthese von Komplexen mit Indium-Übergangsmetall-Bindungen haben Hsieh und Mays ^{65, 66}) beschrieben, indem sie die entsprechenden Quecksilberderivate mit InX bzw. In im Sinne der beiden folgenden Reaktionsgleichungen umsetzten:



Ähnliche Komplexe konnten auch mit den Carbonylmetallat-Resten $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) erhalten werden. Schließlich gelang den gleichen Autoren auch die Insertierung von InX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in die Metall-Metall-Bindungen von Cyclopentadienylmetallcarbonylen ^{65, 66}):



64) H. Preut und H.-J. Haupt, Chem. Ber., im Druck.

65) A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 223 (1971).

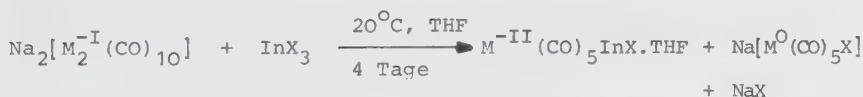
66) A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, J. Organomet. Chem. 37, 9 (1972).

b. Darstellung der Pentacarbonylkomplexe $M(\text{CO})_5\text{InX} \cdot \text{THF}$

(M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J)

Nach den erfolgreichen Umsetzungen der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate der VI. Nebengruppe mit Germanium(IV)- bzw. Zinn(IV)-halogeniden sollen die Versuche nun auch auf die drei Indium(III)-halogenide InX_3 (X = Cl, Br, J) ausgedehnt werden, um auf diesem Wege zu neuen Komplexen mit M-In-Bindungen zu gelangen.

Entsprechende Untersuchungen haben nun ergeben, daß die Reaktionen infolge der Spaltung der M-M-Bindungen der zweier-nigen Carbonylmetallate nach dem gleichen Disproportionierungsmechanismus ablaufen wie die Umsetzungen mit GeX_4 bzw. SnX_4 :



(M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J).

Die hierbei erhaltenen tief- bis hellgelben Komplexe (Tab. 10), die mit Ausnahme der Jodderivate luftstabil sind, sind in polaren Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich und erweisen sich hierin als Nichtelektrolyte.

Tab. 10:

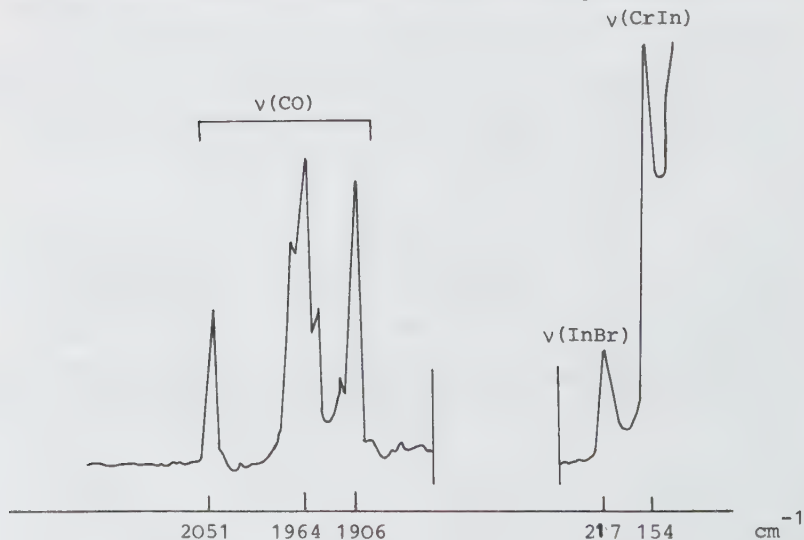
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InJ} \cdot \text{THF}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InJ} \cdot \text{THF}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{InJ} \cdot \text{THF}$

c. Schwingungsspektren der Verbindungen $M(CO)_5InX \cdot THF$

($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$)

Die Komplexe $M(CO)_5InX \cdot THF$ zeigen in ihren CH_2Cl_2 - bzw. THF -Lösungsspektren $4\nu(CO)$ -Absorptionen, wie sie für $M(CO)_5L$ -Verbindungen erwartet werden (Tab. 11-13). Im Gegensatz zu den Festkörper-KBr-Spektren von $M(CO)_5M'X_2 \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$; $X = Cl, Br, J$) in denen nur 3-4 $\nu(CO)$ -Banden auftreten (Tab. 2-4 und 7-9), findet man in den KBr-Spektren der $M(CO)_5InX \cdot THF$ -Komplexe stets 6 $\nu(CO)$ -Absorptionen (Tab. 11-13). Bemerkenswerterweise werden auch in den Ramanspektren von $Cr(CO)_5InX \cdot THF$ ($X = Cl, Br$) und $W(CO)_5InCl \cdot THF$ - von den übrigen Verbindungen konnten wegen der Zersetzlichkeit im Laserstrahl keine Ramanspektren aufgenommen werden- stets 6 $\nu(CO)$ -Banden beobachtet (Tab. 14, Abb. 6).

Abb. 6: Festkörper-Ramanspektrum von $Cr(CO)_5InBr \cdot THF$

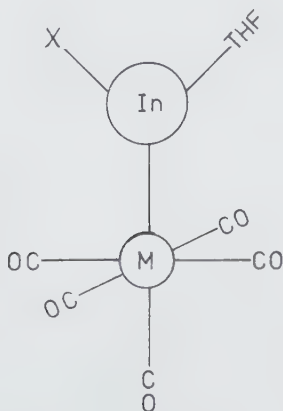


Diese 6 $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen sind, wie die Röntgenstrukturanalyse des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$ (Seite 41) gezeigt hat, auf die polymeren Verknüpfungen der $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ -Einheiten zurückzuführen.

In sämtlichen KBr-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) findet man die charakteristischen Absorptionen des THF ⁴⁶⁾, die jedoch der Übersicht wegen in den Tabellen nicht aufgeführt sind.

Somit kann aus den kurzwelligen IR-Spektren geschlossen werden, daß die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) in Lösung monomer vorliegen, was auch durch die osmometrische Bestimmung der relativen Molekülmassen bestätigt werden konnte (Abb. 7).

Abb. 7: Strukturvorschlag für die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ in Lösung ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)



Auf die Aufnahme der langwelligen Festkörper-IR-Spektren wurde mit Ausnahme des Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$, von dem sowohl die Röntgenstrukturanalyse (Seite 41) als auch ein Ramanspektrum vorliegt, verzichtet.

So beobachtet man in dessen FIR-Spektrum (Tab. 11) neben 2 Absorptionen des THF (310 cm^{-1} und 225 cm^{-1}) 3 weitere Banden bei 216 , 172 und 160 cm^{-1} , von denen aufgrund des Ramanspektrums (Tab. 14) die Absorption bei 216 cm^{-1} einer $\nu(\text{InBr})$ -, die bei 160 cm^{-1} der $\nu(\text{CrIn})$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Da die Röntgenstrukturanalyse zwei verschiedene In-Br-Bindungsabstände (265 und 318 pm) ergeben hat, kann die Bande bei 172 cm^{-1} versuchsweise einer Absorption der längeren In-Br-Bindung zugeordnet werden.

Tab. 12: Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InX}.\text{THF}$

(X = Cl, Br, J)

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InCl}.\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InBr}.\text{THF}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{InJ}.\text{THF}$		Zuordnung
KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	KBr	THF	
2960 ss] b 2920 ss] 2060 s-m 1978 Sch] 1955 Sch] 1930 sst] b 1915 st] 1897 Sch]	2060 ss 1987 sst 1935 s] b 1915 ss]	2985 ss 2060 s 1978 Sch] 1950 Sch] 1930 sst] b 1915 st] 1850 Sch]	2058 ss 1985 sst 1940 Sch] b 1920 ss]	2970 ss] b 2870 ss] 2040 ss 2009 s] 1935 st] 1895 st] b 1865 st] 1820 Sch]	2004 ss 1945 sst 1900 Sch b 1850 Sch 1820 Sch]	v(CH) v(CO)

Tab. 13: Charakteristische IR-Absorptionen von $W(CO)_5InX.THF$

(X = Cl, Br, J)

$W(CO)_5InCl.THF$		$W(CO)_5InBr.THF$		$W(CO)_5InJ.THF$		Zuordnung
KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	KBr	THF	
2960 ss] b 2920 ss] 2060 s 1973 Sch] 1943 Sch] 1915 sst] b 1905 sst] 1887 Sch]	2060 s 1962 s 1903 sst] b 1873 Sch]	2960 ss] b 2910 ss] 2060 m 1972 Sch] 1945 Sch] 1910 sst] b 1905 sst] 1877 Sch]	2060 s 1975 Sch] b 1925 sst] 1903 sst]	2940 ss] b 2875 ss] 2030 ss 1990 s] 1925 Sch] 1895 sst] b 1860 st 1820 Sch]	2002 s 1925 sst 1895 Sch] b 1860 s 1810 s	$\nu(CH)$ $\nu(CO)$

Tab. 14 : Festkörper-Ramanspektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$,
 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$ im Bereich
von 2100 bis 1900 und 300 bis 150 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{InCl} \cdot \text{THF}$	Zuordnung
2051 m-st	2051 m	2065 m-st	v(CO)
1971 st]	1974 st]	1977 st]	
1962 st] b	1964 sst] b	1966 st] b	
1957 st]	1949 m]	1962 st]	
1919 s	1923 s	1919 ss	
1909 st	1906 st	1904 st	v(InX)
244 ss	217 s-m	240 ss	
189 sst	154 s-m	173 ss	v(MIn)
167 Sch			

d. Kristallstruktur von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$

Durch langsame Kristallisation (ca. 6 Wochen) aus CH_2Cl_2 bei -20°C ließen sich von der Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ Einkristalle erhalten, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

Raumgruppen und Gitterkonstanten wurden aus Einkristallaufnahmen bestimmt. Aus den Auslöschungsbedingungen (hkl ohne Bedingung, Okl mit $k = 2n + 1$, hol mit $l = 2n + 1$, hk0 mit $h = 2n + 1$) folgt, daß die Verbindung in der Raumgruppe Pbc_a kristallisiert.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Tab. 15: Kristallographische Daten von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$

$a = 227,16 \text{ pm}$
$b = 209,68 \text{ pm}$
$c = 121,41 \text{ pm}$
$V = 5782,9 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$
Rel. Molekülmasse = 456,71
$d(\text{gef.}) = 1,94 \text{ g/cm}^3$
$d(\text{ber.}) = 2,108 \text{ g/cm}^3$

Die Ermittlung der Meßdaten erfolgte in einem Einkristalldiffraktometer (PW 1100, der Firma Philips) mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung. Insgesamt wurden im Bereich $5 \leq 2\theta \leq 20$ 10720 Reflexe vermessen. Nach Mittelung des Datensatzes verblieben 2349 unabhängige Reflexe zur Strukturbestimmung, die nach direkten Methoden mit Hilfe des Programmsystems "Crystan" ⁶⁷⁾ an dem Strukturrechner PDP 11/45 des Kristallographischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg vorgenommen wurden. Die Parameter der Struktur wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem konventionellen R-Wert von 12 % verfeinert.

Zur Auswertung der Strukturdaten sind in den Tab. 16 und 17 die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel zusammengestellt. Außerdem wurden mittels ORTEP ⁶⁸⁾ Zeichnungen erstellt, aus denen die Baueinheiten der Struktur mit ihren Verknüpfungen (Abb. 8 und 9) und die Packung erkennbar werden (Abb. 10). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer 30 %igen Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die bestimmende Baugruppe des Moleküls ist eine aus einem Chrom-, einem Indium-, einem Brom- und dem Sauerstoffatom des THF, wie auch dem gesamten THF-Ring gebildete planare Einheit, in der die zentralen Indiumatome 3-fach koordiniert sind (Abb. 8).

67) R. Böhme, H. Burzlaff und M. Gomm, Acta Cryst. A 31, 227 (1975).

68) C.K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Report-3794, Oak Ridge/Tenn. 1965.

Abb. 8: Baueinheit von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$. Die Koordination am Indium wird durch die beiden zusätzlichen Bromatome aus den benachbarten Baugruppen ergänzt.



Tab. 16: Bindungsabstände in den beiden Baueinheiten der asymmetrischen Einheit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$ (Angaben in pm; Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen im Klammern).

	(Molekül um Indium (1))		(Molekül um Indium (2))	
In-Cr	256,01	(53)	257,07	(55)
In-Br	264,63	(37)	263,47	(36)
In-Br'	323,19	(65)	312,48	(62)
In-Br''	302,38	(65)	317,81	(61)
In-O ₆	234,63	(1,7)	232,90	(1,7)
(Bindungsverhältnisse in den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen)				
Cr-C ₁	187,63	(4,0)	174,20	(4,6)
Cr-C ₂	168,78	(4,0)	170,61	(3,7)
Cr-C ₃	173,07	(3,2)	176,52	(2,9)
Cr-C ₄	175,06	(4,1)	186,00	(3,8)
Cr-C ₅	176,49	(4,2)	178,78	(3,2)
C ₁ -O ₁	108,49	(4,6)	119,16	(5,4)
C ₂ -O ₂	121,10	(4,6)	126,36	(4,3)
C ₃ -O ₃	123,97	(4,2)	123,46	(3,7)
C ₄ -O ₄	131,27	(4,4)	114,15	(4,5)
C ₅ -O ₅	118,11	(5,0)	116,42	(4,0)
(Bindungsverhältnisse in den THF-Ringen)				
O ₆ -C ₆	139,39	(4,3)	141,82	(4,2)
C ₆ -C ₇	144,58	(5,7)	146,41	(5,2)
C ₇ -C ₈	126,66	(5,9)	138,36	(5,4)
C ₈ -C ₉	123,46	(5,6)	121,51	(5,1)
C ₉ -O ₆	136,78	(4,2)	143,34	(4,4)

Tab. 17: Die wichtigsten Winkel in den beiden Baueinheiten
der asymmetrischen Einheit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ (Angaben
in Grad; Standardabweichungen in Klammern)

	Baueinheit (1)		Baueinheit (2)	
Cr-In-O_6	122,04	(49)	122,10	(50)
Cr-In-Br	143,33	(18)	142,83	(17)
$\text{Cr-In-Br}'$	100,62	(18)	105,49	(18)
$\text{Cr-In-Br}''$	107,21	(18)	104,81	(18)
Br-In-O_6	93,84	(43)	95,03	(45)
$\text{Br-In-Br}'$	77,03	(16)	80,28	(16)
$\text{Br-In-Br}''$	82,03	(15)	78,17	(16)
$\text{Br}'\text{-In-O}_6$	79,44	(61)	80,48	(60)
$\text{Br}''\text{-In-O}_6$	83,77	(60)	80,04	(59)
$\text{C}_1\text{-Cr-C}_2$	85,40	(1,8)	96,5	(1,9)
$\text{C}_2\text{-Cr-C}_4$	100,46	(1,5)	83,9	(1,7)
$\text{C}_4\text{-Cr-C}_5$	82,10	(1,9)	91,06	(1,2)
$\text{C}_5\text{-Cr-C}_1$	91,50	(1,5)	88,57	(1,8)
$\text{C}_6\text{-O}_6\text{-C}_9$	111,89	(2,6)	111,03	(2,5)
$\text{C}_7\text{-C}_6\text{-O}_6$	94,22	(2,9)	95,16	(2,6)
$\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_8$	114,173	(3,5)	105,40	(3,0)
$\text{C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$	108,74	(3,6)	108,36	(3,7)
$\text{C}_8\text{-C}_9\text{-O}_6$	108,21	(3,0)	105,01	(2,9)

Abb. 9: Verknüpfung der Baueinheiten von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$ längs[001] zu Doppelketten

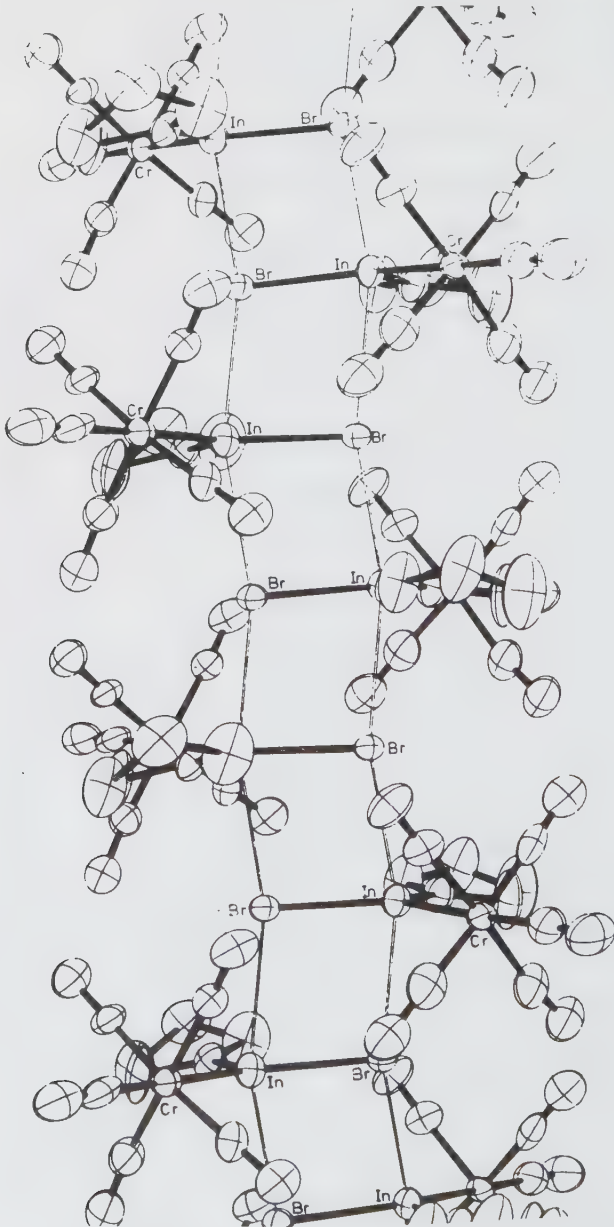
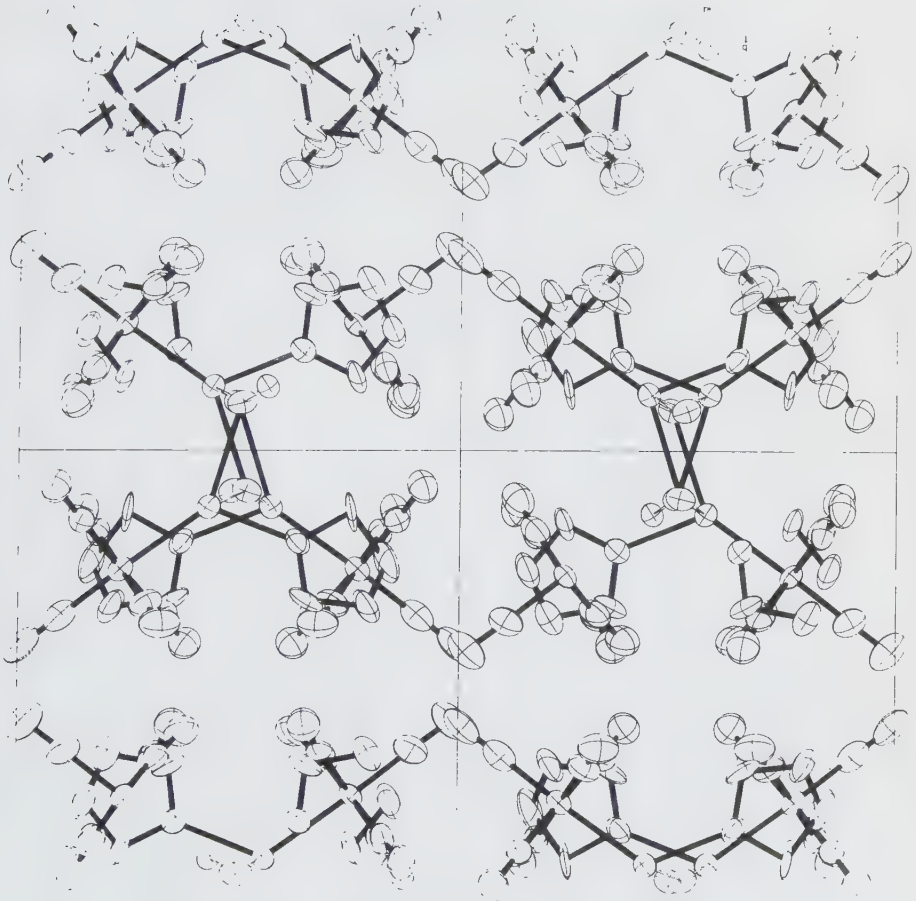


Abb. 10: Projektion der Struktur $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$ längs[001]
innerhalb der Elementarzelle



Tab. 18: Bedeutende Strukturdaten von bekannten metallorganischen Clustern mit Indium-Übergangsmetall-Bindungen

Cluster	In-M In-Br	Bindungsab- stand pm	Summe der kov. Einfach- bind. Rad.	Diffe- renz pm	ausgewählte Bin- dungswinkel (Grad)	Ref.
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{In}$	In-Co	259,4	260,0	-0,6	Co-In-Co 119,9	53
$\text{Co}_4(\text{CO})_{15}\text{In}_3\text{Br}_3$	In-Co	258,3	260,0	-1,7	Co-In-Co 134,5	56,57
	In-Br	272,0	263,0	+9,0	Br-In-Br 93,7	
					In-Br-In 77,7	
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{InBr}_2]^-$	In-Co	265,2	260,0	+5,2	Co-In-Co 124,3	58,59
	In-Br	257,0	263,0	-6,0	Br-In-Br 103,50	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu-\text{InMn}(\text{CO})_5]_2$	In_1-Mn_1	259,6		+3,6	$\text{Mn}_1-\text{In}_1-\text{Mn}_2$ 141,07	63
	In_1-Mn_2	261,0	259,0	+5,0	$\text{Mn}_1-\text{In}_1-\text{Mn}_3$ 141,47	
	In_1-Mn_3	261,0		+5,0	$\text{Mn}_2-\text{In}_1-\text{Mn}_3$ 76,36	
$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu-\text{InRe}(\text{CO})_5]_2$	In_1-Re_1	273,8		+3,8	$\text{Re}_1-\text{In}_1-\text{Re}_2$ 137,32	63
	In_1-Re_2	275,4	270,0	+5,4	$\text{Re}_1-\text{In}_1-\text{Re}_3$ 150,50	
	In_1-Re_3	280,7		+10,7	$\text{Re}_2-\text{In}_1-\text{Re}_3$ 71,07	
$\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3-\text{InRe}(\text{CO})_5]_4$	In-Re	281,7	270,0	+11,7	Re-In-Re 65,0	62

In der asymmetrischen Einheit sind zwei derartige Gruppen enthalten, die sich geringfügig in den Bindungsabständen und Winkeln unterscheiden (Tab. 16 und 17).

Die Abstände in den Einheiten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ betragen $\bar{d}(\text{In}-\text{Br}) = 264 \text{ pm}$, $\bar{d}(\text{In}-\text{Cr}) = 256,5 \text{ pm}$. Sie entsprechen der Summe der kovalenten Radien von Indium ($\text{In} = 142 \text{ pm}$, $\text{Br} = 122 \text{ pm}$ und $\text{Cr} = 115 \text{ pm}$) und sind deutlich gegenüber der Summe der Ionenradien ($\text{In}^{3+} = 93 \text{ pm}$, $\text{Br}^- = 196 \text{ pm}$) verkürzt. Diese Strukturdaten stehen auch in gutem Einklang zu denen der schon bekannten Indium-Übergangsmetall-Verbindungen (Tab. 18).

Sowohl die Bindungsabstände wie auch die Winkel in der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe sind mit denen der Ausgangsverbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ ¹⁵⁾ vergleichbar.

Die Koordination der Indiumatome wird durch 2 Bromatome aus benachbarten Baugruppen zu einer 5-fachen Koordination erweitert. Die Abstände $\bar{d}(\text{In}-\text{Br}) = 317,5$ bzw. $\bar{d}(\text{In}-\text{Br}) = 309,5 \text{ pm}$ sind jedoch gegenüber denen innerhalb der Gruppe und auch im Vergleich zur Summe der Ionenradien so groß, daß diese zusätzlichen Bindungen in erster Näherung keine wesentlichen Funktionen für die Stabilisierung des Moleküls haben. Dies steht in Übereinstimmung dazu, daß bei der osmometrischen Bestimmung der relativen Molekülmasse in THF die Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX} \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) eindeutig monomer vorliegen.

In Abb. 9 ist jedoch zu erkennen, daß die Moleküle längs der c-Richtung in auffälliger Weise aufeinander gestapelt sind und nicht unter dem Gesichtspunkt einer optimalen Ausnutzung des Raumes in der Elementarzelle verteilt sind, was darauf

schließen läßt, daß die zusätzlichen In-Br-In-Bindungen doch wesentlich zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen.

Dies wird auch dadurch bestätigt, daß es nicht möglich war, diese Verbindungen massenspektrometrisch zu vermessen, da sie wegen ihrer polymeren Struktur naturgemäß schlecht verdampfen.

III. Über die Reaktionsweisen des Dikalium-oktacarbonyl- diferrats mit Alkyl- bzw. Arylzinn(IV)-chloriden

a. Einleitung

In der letzten Zeit konnten zahlreiche Komplexe mit Fe-Sn-Bindungen dargestellt und in ihren Strukturen aufgeklärt werden. So liegen beim $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnL}_3$ ($\text{L}_3 = \text{Cl}_3, \text{Br}_3, (\text{C}_6\text{H}_5)_3, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}, (\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$) ^{4, 17, 18, 69-71} Verbindungen mit einer Fe-Sn-Bindung vor, während die Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnL}_3)_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3, (\text{C}_4\text{H}_9)_3, (\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}, (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ^{72, 73} durch zwei Fe-Sn-Bindungen charakterisiert sind.

Weiterhin sind auch Verbindungen mit heterocyclischen, planaren Fe-Sn-Vierringen beschrieben worden, für die als Beispiele die Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SnL}_2)_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}_5\text{H}_5$) ^{72, 73, 74-78} und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4\text{Sn}(\mu\text{-SnL}_2)_2$

- 69) R.F. Bryan, J. Chem. Soc. (A), 1967, 192.
- 70) P.T. Greene und R.F. Bryan, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2261.
- 71) P.T. Greene und R.F. Bryan, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1696.
- 72) F. Hein und W. Jehn, Liebigs Ann. Chem. 684, 4 (1965).
- 73) J.D. Cotton, S.A.R. Knox, J. Paul, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (A), 1967, 264.
- 74) T.J. Marks und A.R. Newman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 769 (1973).
- 75) R.B. King und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3833 (1960).
- 76) A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, J. Organomet. Chem. 76, C26 (1974).
- 77) A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, J. Organomet. Chem. 108, 47 (1976).
- 78) J.D. Cotton, J. Duckworth, S.A.R. Knox, P.F. Lindley, J. Paul, F.G.A. Stone und P. Woodward, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1966, 253.

(L = CH₃, C₄H₉)^{78, 79)} genannt werden können (Abb. 11 und 12).

Abb. 11: Struktur von Fe₂(CO)₈[μ-Sn(CH₃)₂]₂⁸⁰⁾

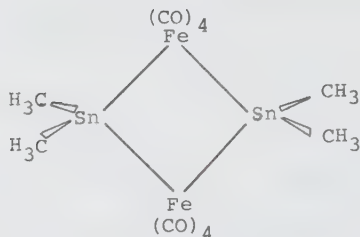
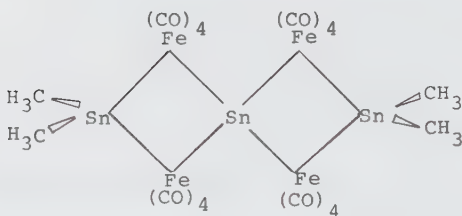


Abb. 12: Struktur von [Fe(CO)₄]₄Sn[μ-Sn(CH₃)₂]₂⁷⁹⁾

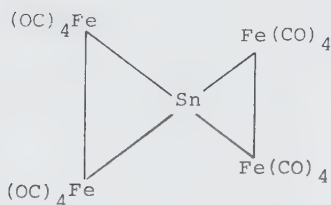


79) R.M. Sweet, C.J. Fritchie und R.A. Schunn, Inorg. Chem. **6**, 749 (1967).

80) C.J. Gilmore und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1972, 1387.

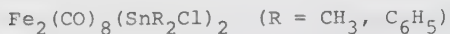
Für die Verbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4\text{Sn}$ ^{73, 78)} hat die Röntgenstrukturanalyse ⁸¹⁾ eine verzerrt tetraedrische Anordnung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen um das Sn-Atom ergeben. Wie aus Abb. 13 hervorgeht, liegen in diesem Komplex außerdem noch zwei Fe-Fe-Bindungen mit verschiedenen langen Bindungsabständen vor.

Abb. 13: Struktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4\text{Sn}$ ⁸¹⁾

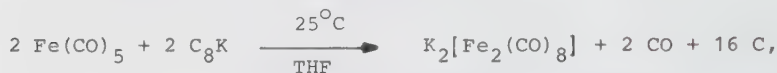


81) P.F. Lindley und P. Woodward, J. Chem. Soc. (A), 1967,

b. Darstellung der Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und



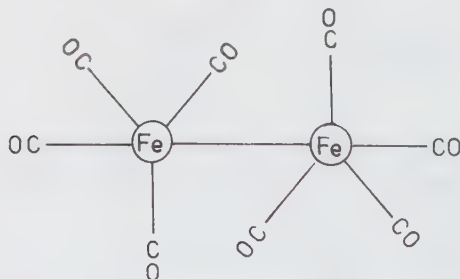
Vor kurzem berichteten Ungurenasu und Mitarbeiter ⁸²⁾ über eine neue Darstellungsmethode für das erstmals von Hieber und Mitarbeitern ^{83, 84)} beschriebene $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, das man durch Reduktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit C_8K erhalten kann,



und das sich am besten als $[\text{NET}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ charakterisieren läßt ⁸³⁻⁸⁶⁾.

Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse ⁸⁷⁾ besitzt das $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ -Anion D_{3d} -Symmetrie mit einer unverbrückten Fe-Fe-Bindung (Abb.14),

Abb. 14: Struktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$



in die sich nach Untersuchungen von Behrens und Feilner ³⁹⁾

82) C. Ungurenasu und M. Palie, J. Chem. Soc., Chem. Comm.1975, 387

83) W. Hieber und G. Brendel, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 324 (1957)

84) W. Hieber und R. Werner, Chem. Ber. 90, 278, 286 (1957).

85) K. Famery, M. Kilner, R. Greatrex und N.N. Greenwood, J. Chem. Soc. (A), 1969, 2339.

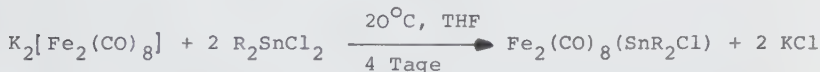
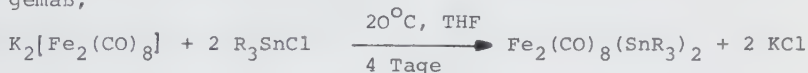
86) S. Onaka und D.F. Shriver, Inorg. Chem. 15, 915 (1976).

87) H.B. Chin, M.B. Smith, R.D. Wilson und R. Beau, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

die Metalle der II. Nebengruppe einschieben lassen:



Nach den erfolgreichen Reaktionen der Dekacarbonyl-dimetallate der VI. Nebengruppe mit GeX_4 bzw. SnX_4 und InX_3 (X = Cl, Br, J), bei denen die Metall-Metall-Bindungen in den Carbonylmetallat-anionen gelöst wurden, waren nun Untersuchungen von Interesse, ob bei den Umsetzungen von $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ mit R_3SnCl bzw. R_2SnCl_2 die ursprüngliche Fe-Fe-Bindung erhalten bleibt oder gespalten wird. Diesbezügliche Versuche haben nun ergeben, daß gemäß,

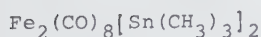


(R = CH_3 , C_6H_5)

dimere Komplexe mit Sn-Fe-Fe-Sn-Verknüpfungen gebildet werden.

Die nach obigen Reaktionsgleichungen erhaltenen neuen Komplexe sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

Tab. 19:



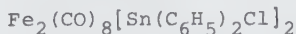
gelb-grün



gelb-braun

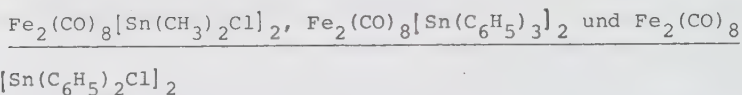


gelb-grün



gelb-braun

c. Massenspektren der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$,



Während von der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ kein brauchbares Massenspektrum erhalten werden kann, ist es für die Massenspektren der übrigen drei Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ charakteristisch, daß die jeweils massenhöchsten Signale nicht den entsprechenden Molekülionen, sondern den Ionen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ zuzuordnen sind (Tab. 21-23). Zur Klärung dieses Sachverhaltes können drei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Bei den genannten Komplexen handelt es sich um die von verschiedenen anderen Arbeitskreisen beschriebenen, doppelt SnR_2 -verbrückten Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SnR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5) 72, 73, 74-78, 80). Die massenhöchsten Ionen wären dann stets die Molekülionen.

2. Die untersuchten Verbindungen zersetzen sich beim Verdampfen im Massenspektrometer.

3. Die Moleküle unterliegen einer elektronenstoßinduzierten Abbaureaktion, wobei durch die Ionisation je ein Radikal ($\text{CH}_3\cdot$ bzw. $\text{Cl}\cdot$) aus den beiden SnR_3 - bzw. SnR_2Cl -Gruppen abgespalten wird. In diesem Fall wären die entstehenden Ionen keine Molekülionen.

Da die zu untersuchenden Komplexe bei verschiedenen Einlaßtemperaturen keine unterschiedlichen Spektren ergeben, tritt eine Zersetzung im Massenspektrometer nicht ein.

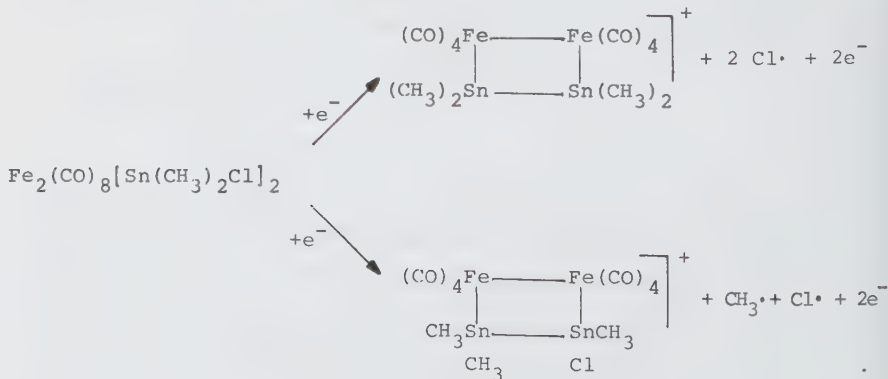
Vielmehr ist die 3. Möglichkeit zu diskutieren, da bei Verringerung der Energie des ionenerzeugenden Elektronenstrahls die Moleküle nach ihrer Ionisierung weniger überschüssige Energie besitzen, wodurch die Bildung von Fragmentionen zurückgedrängt wird. Somit nehmen ihre Intensitäten relativ zur Intensität des Molekülions ab. Da sich auf diese Weise Molekülionen identifizieren lassen, kann das Vorliegen von doppelt SnR_2 -verbrückten Komplexen mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

In Tab. 20 sind die Ergebnisse einer solchen Messung am Beispiel des $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ aufgeführt. Nachdem das Ion $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$ (Tab. 22) mit Sicherheit ein Fragmention ist, läßt sich dessen Intensität bei verschiedenen Elektronenenergien mit den Intensitäten der Ionen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$ vergleichen. Da sich die jeweiligen Intensitätsquotienten mit abnehmender Elektronenenergie praktisch nicht ändern, ist somit einwandfrei nachgewiesen, daß die letztgenannten Ionen keine Molekülionen sind.

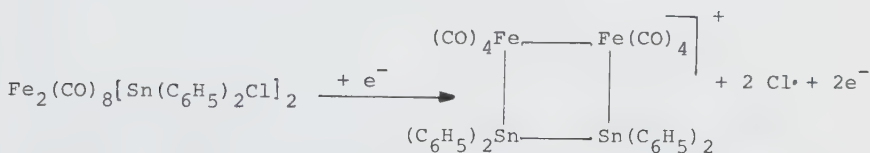
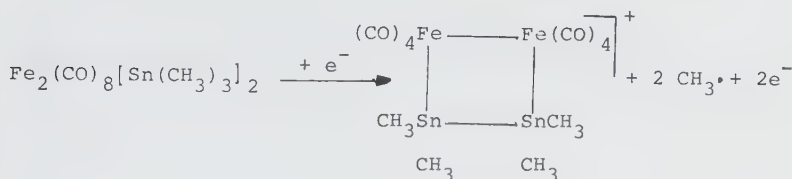
Tab. 20: Massenspektrometrische Messungen am $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ bei verschiedenen Elektronenenergien

Intensitätsquotient	Elektronenenergie in eV				
	70	29,5	19,25	11,9	9,4
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	0,262	0,198	0,176	0,15	0,194
$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$					
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$					
$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Die bevorzugte Abspaltung von $\text{CH}_3\cdot$ - bzw. $\text{Cl}\cdot$ -Radikale dürfte in der Bildung stabiler Metallcluster-Ionen begründet sein, wobei die für die Radikalabspaltung aufgewandte Energie durch die Energie der entstehenden Sn-Sn-Bindung kompensiert werden kann (Tab. 22):



Bei den übrigen Verbindungen (Tab. 21 und 23) dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen:

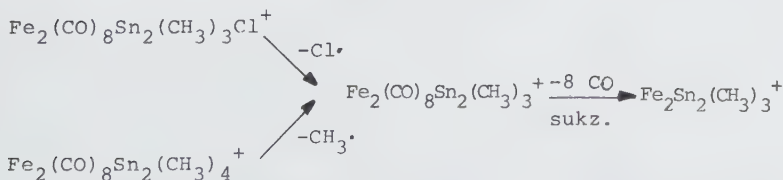


Ein analoges Verhalten zeigt im übrigen auch der Rutheniumkomplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2[\mu\text{-Sn}(\text{CH}_3)_2]_2$, der ebenfalls zwei endständige Sn-Reste besitzt ⁸⁸⁾.

Das weitere Fragmentierungsverhalten der Fe-Sn-Komplexe ist dann in allen Fällen durch eine sukzessive Abgabe der 8 CO-Gruppen (Tab. 21-23) oder durch Abspaltung eines weiteren $\text{CH}_3\cdot$ - bzw. $\text{Cl}\cdot$ -Radikals mit nachfolgender CO-Eliminierung charakterisiert (Tab. 21 und 22):

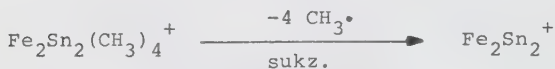


(R = CH_3 , C_6H_5)

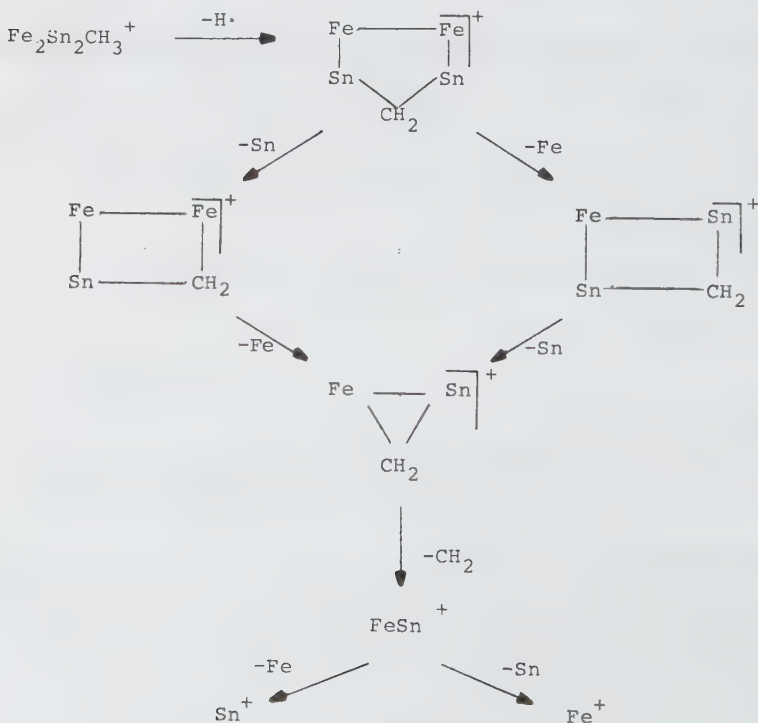


88) J.D. Cotton, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1967, 965.

Während die Fragmentierung des $\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ -Ions bemerkenswerterweise unter Abgabe von 2 C_6H_5 -Resten (Tab. 23) endet, werden die Ionen $\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$ und $\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$ vorwiegend bis zum intensitätsstärksten Ion Fe_2Sn_2^+ abgebaut (Tab. 21 und 22).



Während hierbei die anfangs entstandenen Metallclustergerüste erhalten bleiben, beobachtet man beim $\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{CH}_3^+$ -Ion (Tab. 21 und 22) zusätzlich eine H-Abspaltung und eine sukzessive Spaltung der Metall-Metall- bzw. Sn-C-Sn-Bindungen.



Tab. 21: Massenspektrum der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$

Direkteinlaß 10°C , Ionenquellentemperatur 150°C .

Die angegebenen m/e-Werte beziehen sich auf die Isotopen ^{120}Sn und ^{56}Fe . Die relativen Intensitäten sind bezüglich der Isotopenbeiträge korrigiert.

m/e	Ion	rel. Intensität
636	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	29
621	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	6,8
608	$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	94
593	$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	12
580	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	29
565	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	17
552	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	6,8
537	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	3,4
524	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	51
509	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	1,7
496	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	94
481	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	4,2
468	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	26
453	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	1,7
440	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	46
425	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	5,9
412	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	51
397	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	19
382	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_2^+$	35
367	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{CH}_3^+$	27

Tab. 21: Fortsetzung

m/e	Ion	rel. Intensität
366	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{CH}_2^+$	26
352	Fe_2Sn_2^+	100
311	$\text{FeSn}_2\text{CH}_3^+$	17
310	$\text{FeSn}_2\text{CH}_2^+$	24
296	FeSn_2^+	30
262	$\text{Fe}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$	5,5
247	$\text{Fe}_2\text{SnCH}_3^+$	7
246	$\text{Fe}_2\text{SnCH}_2^+$	2,4
232	Fe_2Sn^+	7
206	$\text{FeSn}(\text{CH}_3)_2^+$	12
191	FeSnCH_3^+	5,0
190	FeSnCH_2^+	11
176	FeSn^+	17
165	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$	2,7
140	$\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	2,2
135	SnCH_3^+	5,3
120	Sn^+	2,7
112	$\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	12
84	$\text{Fe}(\text{CO})^+$	13
56	Fe^+	8,7

Tab. 22: Massenspektrum der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$

Direkteinlaß 40°C , Ionenquellentemperatur 178°C .

Die m/e-Werte beziehen sich auf die Isotopen ^{120}Sn und ^{56}Fe .

m/e	Ion	rel. Intensität
656	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$	1,6
636	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	17
621	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	8,3
608	$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	93,2
593	$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	7,6
580	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	45
565	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	19
552	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	7,7
537	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	6
524	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	41
509	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	7,3
496	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	100
481	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	5,0
468	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	21
453	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	6,3
440	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	3,5
425	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	11
412	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4^+$	45
397	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_3^+$	12
382	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_2^+$	24
367	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{CH}_3^+$	28

Tab. 22: Fortsetzung

m/e	Ion	rel. Intensität
366	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{CH}_2^+$	24
352	Fe_2Sn_2^+	69
318	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$	30
311	$\text{FeSn}_2\text{CH}_3^+$	77
310	$\text{FeSn}_2\text{CH}_2^+$	10
296	FeSn_2^+	18
290	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$	24
262	$\text{Fe}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$	11
247	$\text{Fe}_2\text{SnCH}_3^+$	2,2
246	$\text{Fe}_2\text{SnCH}_2^+$	4,2
232	Fe_2Sn^+	4,9
191	FeSnCH_3^+	1,7
190	FeSnCH_2^+	1,7
176	FeSn^+	5,0
155	SnCl^+	1,3
135	SnCH_3^+	8,4
120	Sn^+	5,2
112	$\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	0,6
84	$\text{Fe}(\text{CO})^+$	0,7
56	Fe^+	0,7

Tab. 23: Massenspektrum der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$

Direkteinlaß 50°C , Ionenquellentemperatur 150°C .

Die angegebenen m/e-Werte beziehen sich auf die Isotopen ^{120}Sn und ^{56}Fe .

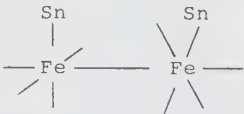
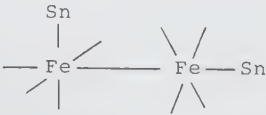
m/e	Ion	rel. Intensität
884	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	0,4
856	$\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	4,0
828	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	0,1
800	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	1,2
772	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	1,0
744	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	1,0
716	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	2,2
702	$\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6^+$	0,5
688	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	3,7
660	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	0,6
583	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$	0,5
534	$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	0,3
506	$\text{Fe}_2\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	4,2
428	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	2,5
386	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^+$	2,4
351	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$	100,0
309	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^+$	1,2
274	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	58,0
197	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$	71,0
154	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	11,0
120	Sn^+	40,0
78	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^+$	3,3
77	$(\text{C}_6\text{H}_5)^+$	2,5

d. Schwingungsspektren der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die IR-Spektren der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) unterscheiden sich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sowohl in ihren Festkörper- als auch in ihren CH_2Cl_2 -Lösungsspektren grundsätzlich voneinander, was auf das Vorliegen von Isomerengemischen schließen läßt (Tab. 24 und 25).

Wie aus Abb. 15 hervorgeht, sind bei Annahme einer Fe-Fe-Bindung in den zweikernigen Komplexen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ prinzipiell drei Isomere denkbar.

Abb. 15: Mögliche Isomere bei den Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ und die Anzahl ihrer $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen

Struktur und Pseudosymmetrie	max. Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden ohne Kopplung
 cis-cis C_s, C_s	4 ($3A' + A''$)
 cis-trans C_s, C_{4v}	6 ($3A' + A''; A_1 + E$)
 trans-trans C_{4v}, C_{4v}	2 ($A_1 + E$)

Tab. 24: Charakteristische Banden in den Schwingungsspektren der Verbindungen
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

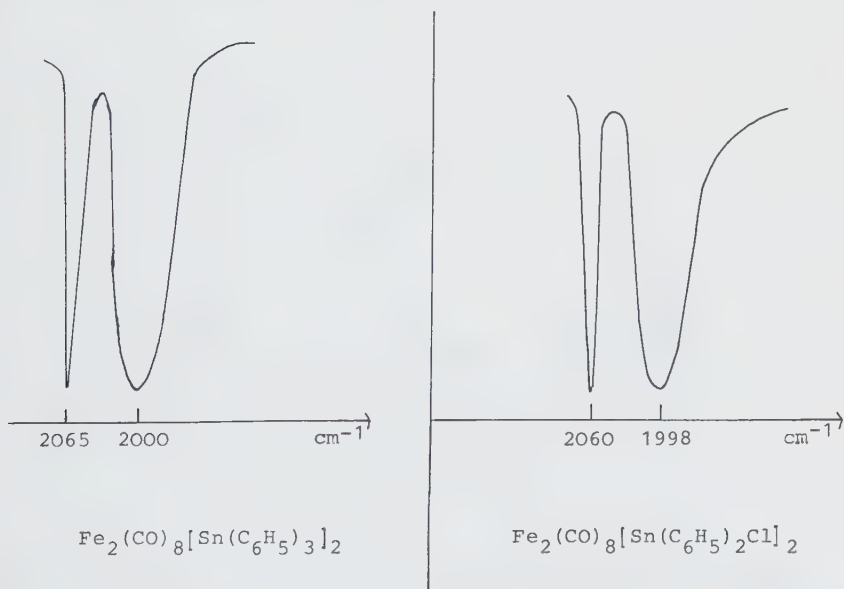
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$			$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$			Zuordnung
CH_2Cl_2	KBr/PE	Festkörper Raman	CH_2Cl_2	KBr/PE	Festkörper Raman	
2075 Sch				2070 Sch		v(CO)
2060 st			2065 st	2060 st		
2048 st	2045 s			2023 Sch		
2012 Sch	2018 Sch			2000 sst b		
1997 sst b	1998 sst b		2001 sst	1985 Sch		v(SnCl)
1986 sst	1978 sst			336 sst	338 s	
	321 sst	323 ss		327 sst	327 s	
				180 Sch		
	205 sst			170 st	183 sst	v(FeSn)
	198 sst	194 sst		150 s	158 st	v(FeFe)
	175 st	163 st				

Tab. 25: Charakteristische Banden in den Schwingungsspektren der Verbindungen
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) im Bereich von 3000 bis 150 cm^{-1}

$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$			$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$			Zuordnung
CH_2Cl_2	KBr/PE	Festkörper Raman	CH_2Cl_2	KBr/PE	Festkörper Raman	
2048 s	2048 s		2065 st	2055 st		v(CO)
2000 sst] b	1998 st] b		2000 sst	2022 Sch]		
1978 sst] b	1985 st]			1993 sst b		
				1985 Sch]		
		196 sst		190 m] b	181 sst	v(FeSn)
		160 m		180 Sch]		v(FeFe)
				163 s	151 st	

Da bei den Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ in den Lösungsspektren (CH_2Cl_2) jeweils zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten, dürften die beiden Komplexe in der trans-trans-Form mit einer linearen Sn-Fe-Fe-Sn-Verknüpfung vorliegen (Tab. 24 und 25).

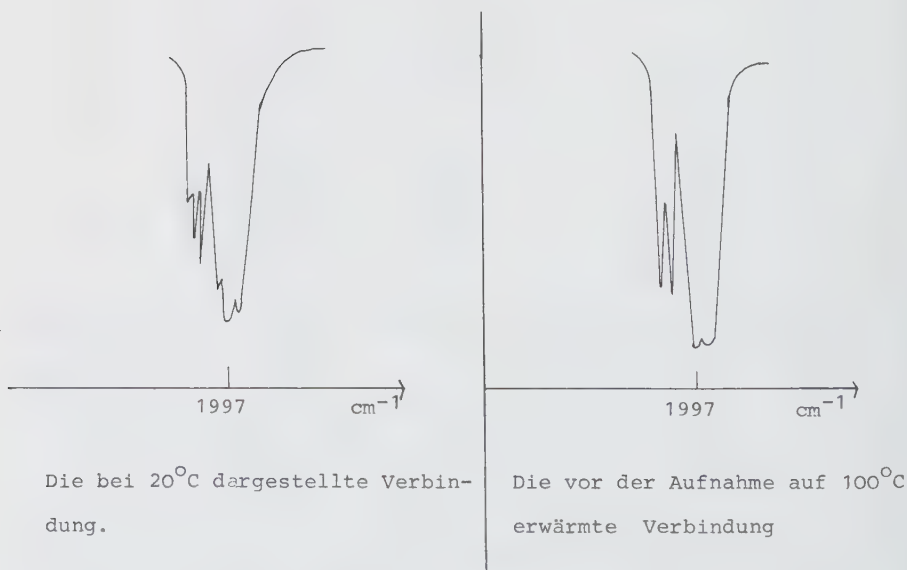
Abb. 16: IR-Lösungsspektren (CH_2Cl_2) von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich



Dagegen können bei den beiden Methylderivaten $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ aufgrund der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen keine eindeutigen Aussagen im Sinne von Abb. 15 gemacht werden.

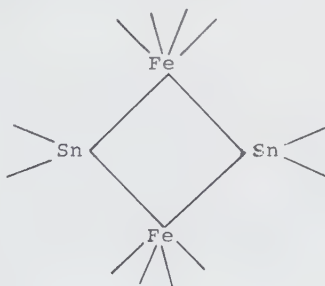
So beobachtet man beispielsweise beim $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ 6 $\nu(\text{CO})$ -Banden Tab. 24 Abb. 17), wobei jedoch nicht zu unterscheiden ist, ob eine reine cis-trans-Form oder ein Isomerengemisch vorliegt. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß die gleiche Verbindung nach vorherigem Erwärmen auf 100°C im $\nu(\text{CO})$ -Bereich statt 6 nur noch 4 Banden aufweist.

Abb. 17: IR-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich



Daraus läßt sich schließen, daß sich der Komplex bei 100°C offenbar in die cis-cis-Form umgelagert hat.

FIR- sowie Ramanspektren, die wegen Zersetzung nur im langwelligeren Bereich aufgenommen werden konnten, sind für Strukturaussagen für die sämtlichen 4 Komplexe von erheblicher Bedeutung (Tab. 24 und 25). Die bei ca. $163\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ in den IR- und Ramanspektren beobachtete $\nu(\text{FeFe})$ -Schwingung, deren Frequenzlage mit der am $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ -Anion durchgeführten Messung ⁸⁶⁾ völlig übereinstimmt, schließt Fe_2Sn_2 -Vierringverknüpfung im Sinne des Schemas:



(Seite 52) aus.

Aus den Abb. 18 und 19 sind die Ramanspektren des $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ -Anions und der 4 neuen Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) ersichtlich.

Abb. 18: Festkörper-Ramanspektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) und $[\text{NET}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$

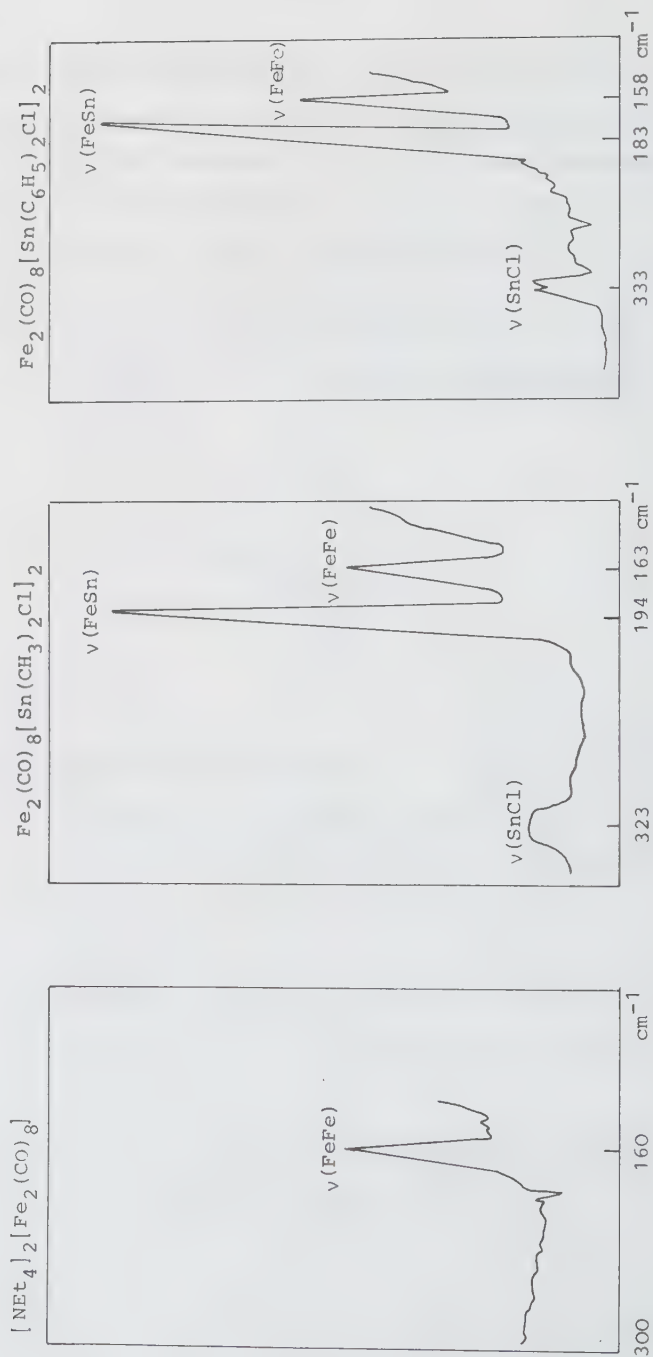
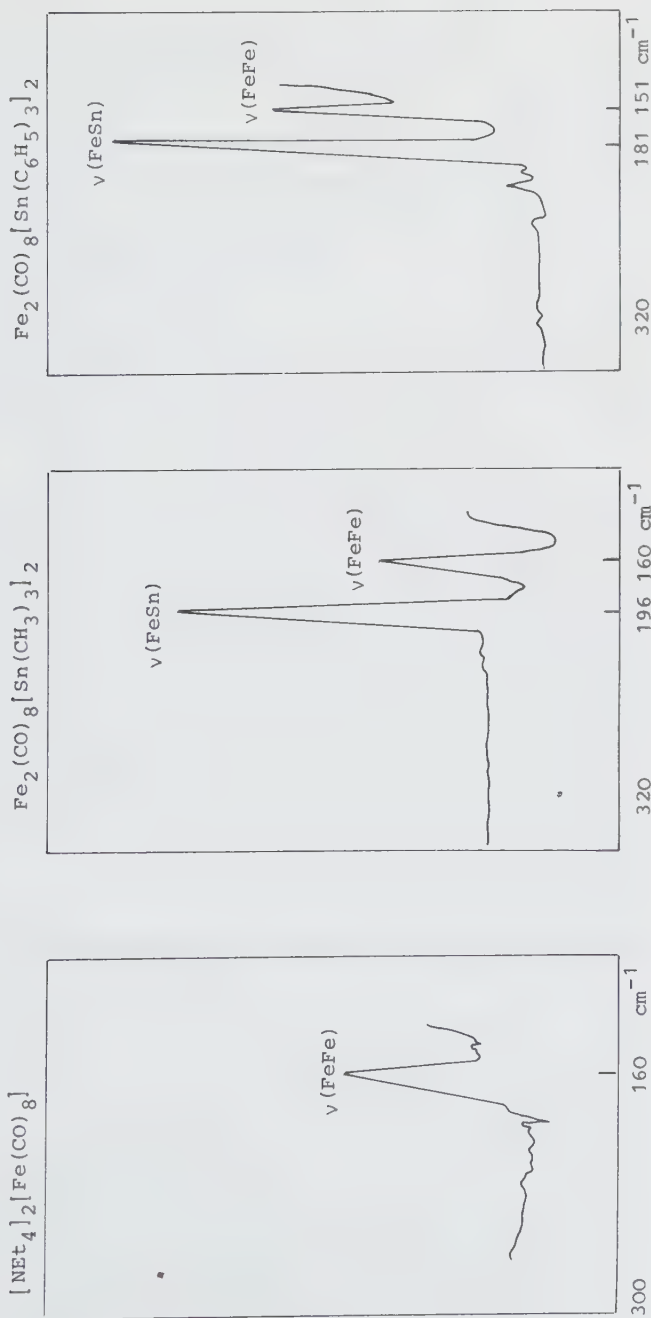


Abb. 19: Festkörper-Ramanspektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) und $[\text{NET}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$



EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt werden. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, der über eine Reinigungsanlage der Firma Chemie Technik GmbH, Frankfurt a. Main nachgereinigt und mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird. Die Werte für C, H, und N werden durch automatische Mikroelementaranalyse ermittelt, während die Halogene nach Schöninger ⁸⁹⁾ bestimmt werden. Zur Analyse der Metalle schließt man die Verbindungen nach Wurtzschmitt ⁹⁰⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parrbombe auf. Cr wird jodometrisch und Fe komplexometrisch titriert. Mo und W werden gravimetrisch als Oxinate bestimmt, während Ge und Sn mit konz. HNO_3 als GeO_2 bzw. SnO_2 geglüht und ausgewogen werden. In wird zunächst als In_2S_3 abgetrennt, in HNO_3 gelöst und als $In(OH)_3$ bzw. nach dem Verglühen als In_2O_3 bestimmt. In den Verbindungen $Cr(CO)_5GeCl_2 \cdot THF$ und $Cr(CO)_5InBr$. THF werden die Werte für Cr, Ge und In durch Aktivierungsanalyse bestimmt.

Verwendete Geräte:

IR-Spektren: Beckman IR-7 bzw. IR-12-Doppelstrahl-Infrarot
Spektrometer.

FIR-Spektren: Polytec Fourierspektralphotometer FIR 30 A.

Raman-Spektren: Spektrometer Cary 82.

Massenspektren: Varian CH-5 Massenspektrometer.

Rel. Molekülmassen-Best.: Mechrolab Osmometer 301 A.

Leitfähigkeitsmessungen: Gerät der Firma WTW, Modell LF 39 T.

89) W. Schöninger, Mikrochim. Akta 1956, 869.

90) B. Wurtzschmitt, Chemiker Ztg. 74, 27 (1950).

I. Darstellung von $M(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2\cdot\text{THF}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Versuchsbedingungen:

Einwaagen: 1 mMol $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
1 mMol $\text{M}'\text{X}_4$

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: ca. 24 Std.

In einem Schlenkrohr mit Haube und Hg-Ventil werden die Lösungen von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ³⁸⁾ in THF bei -150°C eingefroren und die jeweiligen Tetrahalogenide $\text{M}'\text{X}_4$ zugegeben. Anschließend läßt man unter Rühren langsam auftauen, wobei die teilweise Ausfällung der Natriumhalogenide zu beobachten ist. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel in der Kälte vollständig abgezogen, die erhaltenen Verbindungen mit 50 ml n-Hexan extrahiert und das Lösungsmittel auf ca. 15 ml eingeeengt. Beim Abkühlen auf -20°C kristallisieren die gelben bis braunen Verbindungen aus.

Die jeweiligen Analysen, Molmassenbestimmungen und Ausbeuten sind aus Tab. 26 und 27 ersichtlich.

Tab. 26 : Analysen, rel. Mol-Massen und Ausbeuten von $M(\text{CO})_5\text{GeX}_2\cdot\text{THF}$
 (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J; THF = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

Verbindungen	Analysen % gef.					X	Rel. Mol- Massen gef. (ber)	Ausbeu- ten %
	C	H	M	Ge				
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	26,49 (26,50)	1,85 (1,96)	12,84 (12,75)	17,54 (17,81)	17,46 (17,39)	387 (407,48)	72	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	21,81 (21,75)	1,53 (1,61)	10,77 (10,47)	14,04 (14,62)	32,26 (32,19)	(496,40)	75	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeJ}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	18,07 (18,29)	1,45 (1,35)	(8,81)	(12,29)	42,35 (42,98)	(590,38)	54	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	24,62 (23,92)	1,46 (1,72)	21,61 (21,25)	15,67 (16,08)	15,83 (15,70)	435 (451,43)	61	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	20,58 (19,98)	1,46 (1,48)	(17,75)	(13,43)	29,23 (29,57)	(540,34)	65	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeJ}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	17,36 (17,02)	1,36 (1,26)	(15,12)	(11,44)	39,78 (40,01)	(634,33)	56	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	20,53 (20,02)	1,26 (1,48)	33,82 (34,08)	13,10 (13,45)	13,21 (13,14)	521 (539,34)	70	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{GeBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	17,55 (17,19)	1,30 (1,27)	(29,26)	(11,55)	25,24 (25,43)	(628,25)	74	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{GeJ}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	14,14 (14,95)	1,45 (1,10)	25,45	(10,05)	34,20 (35,14)	(722,24)	65	

Tab. 27 : Analysen und re. Mol-Massen und Ausbeuten von $M(CO)_5SnX_2 \cdot THF$
 (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J; THF = C_4H_8O)

Verbindungen	Analysen % gef.			Rel.Mol-Massen gef. (ber.).		Ausbeuten %
	C	H	M	Sn	X	
$Cr(CO)_5SnCl_2 \cdot C_4H_8O$	23,99 (23,82)	1,84 (1,77)	11,85 (11,46)	25,60 (26,16)	15,80 (15,63)	60
$Cr(CO)_5SnBr_2 \cdot C_4H_8O$	19,78 (19,91)	1,45 (1,48)	9,34 (9,58)	21,35 (21,87)	29,68 (29,45)	64
$Cr(CO)_5SnJ_2 \cdot C_4H_8O$	16,48 (16,96)	1,66 (1,25)	8,01 (8,16)	18,29 (18,64)	39,84 (39,86)	69
$Mo(CO)_5SnCl_2 \cdot C_4H_8O$	22,00 (21,70)	2,10 (1,60)	19,54 (19,28)	23,58 (23,85)	14,20 (14,25)	54
$Mo(CO)_5SnBr_2 \cdot C_4H_8O$	17,74 (18,10)	2,25 (1,36)	16,63 (16,36)	19,98 (20,23)	27,21 (27,25)	58
$Mo(CO)_5SnJ_2 \cdot C_4H_8O$	15,42 (15,87)	1,10 (1,17)	(14,10)	(17,44)	36,97 (37,29)	64
$W(CO)_5SnCl_2 \cdot C_4H_8O$	18,94 (18,44)	1,02 (1,36)	31,87 (31,40)	19,85 (20,27)	12,23 (12,11)	73
$W(CO)_5SnBr_2 \cdot C_4H_8O$	16,41 (16,01)	1,22 (1,18)	(27,26)	(17,60)	23,38 (23,69)	70
$W(CO)_5SnJ_2 \cdot C_4H_8O$	13,86 (14,05)	1,11 (1,04)	(23,92)	(15,44)	32,89 (33,03)	63

II. Darstellung von $M(CO)_5InX \cdot THF$ ($M = Cr, Mo, W$;

$X = Cl, Br, J$)

Versuchsbedingungen:

Einwaagen: 1 mmol $Na_2[M_2(CO)_{10}]$

1 mmol InX_3

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: ca. 4 Tage

In einem Schlenkrohr mit Haube und Hg-Ventil werden zu den Lösungen von $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ ³⁸⁾ in THF die Indium(III)-halogenide langsam zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der Rückstand in 35 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die erhaltene Lösung mit einer G_4 -Fritte von unlöslichen Komponenten abgetrennt und auf ca. 15 ml eingeeengt. Nach dem Übersichten mit ca. 70 ml Petroläther fallen unter leichtem Rühren die intensiv- bis hellgelben Verbindungen aus, die durch weitere Umfällung aus $CH_2Cl_2/P\ddot{A}$ analysenrein erhalten werden.

Die jeweiligen Analysen, Molmassenbestimmungen und Ausbeuten sind aus Tab. 28 ersichtlich.

Tab. 28 : Analysen, rel.Mol-Massen und Ausbeuten von $M(CO)_5InX.THF$
 (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J; THF = C_4H_8O)

Verbindungen	Analysen % gef. (ber.)				Rel.Mol-Massen gef. (ber.)	Ausbeuten %
	C	H	M	In	X	
$Cr(CO)_5InCl.C_4H_8O$	25,58 (26,07)	1,89 (1,93)	12,29 (12,55)	27,10 (27,71)	8,38 (8,55)	432 (414,16)
$Cr(CO)_5InBr.C_4H_8O$	23,04 (23,64)	1,70 (1,75)	11,20 (11,38)	25,03 (25,14)	17,50 (17,49)	447 (456,72)
$Mo(CO)_5InCl.C_4H_8O$	23,14 (23,56)	1,65 (1,74)	(20,93)	(25,05)	7,60 (7,73)	442 (458,21)
$Mo(CO)_5InBr.C_4H_8O$	21,52 (21,48)	1,83 (1,59)	(19,08)	(22,84)	15,60 (15,89)	(502,67)
$Mo(CO)_5InJ.C_4H_8O$	18,93 (19,64)	1,31 (1,45)	(17,45)	(20,66)	(22,92)	(549,66)
$W(CO)_5InCl.C_4H_8O$	19,65 (19,77)	1,46 (1,46)	33,12 (33,66)	20,30 (20,02)	6,35 (6,49)	518 (546,12)
$W(CO)_5InBr.C_4H_8O$	17,54 (18,28)	1,36 (1,35)	30,87 (31,13)	19,13 (19,44)	13,26 (13,52)	577 (590,57)

III. Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$

(R = CH_3 , C_6H_5).

Versuchsbedingungen:

Einwaagen: 1 mMol $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$

2 mMol R_3SnCl bzw. R_2SnCl_2 (R = CH_3 , C_6H_5)

Lösungsmittel: 75 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: 4 Tage

In einem Schlenkrohr mit Haube und Hg-Ventil werden in einer Lösung von $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ ⁸²⁾ in THF unter Rühren die Methyl- bzw. die Phenyl-zinnchloride zugegeben. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur vollständig abgezogen und die feinkristallinen Verbindungen in 60 ml n-Hexan extrahiert. Nach dem Einengen des Lösungsmittels auf ca. 20 ml wird auf -25°C abgekühlt, wobei die gelbgrünen Methyl- bzw. rot-braunen Phenylverbindungen analysenrein anfallen.

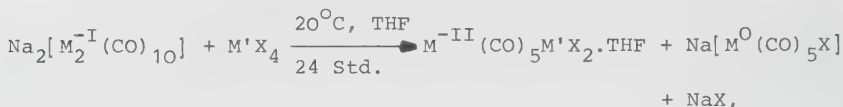
Die jeweiligen Analysen, Molmassenbestimmungen und Ausbeuten sind aus Tab. 29 ersichtlich.

Tab. 29 : Analysen, rel.Mol-Massen und Ausbeuten von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Verbindungen	Analysen %					Rel.Mol-Massen gef. (ber.)	Ausbeuten %
	C	H	Fe	Sn	Cl		
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	25,03 (25,33)	2,49 (2,70)	16,51 (16,77)	35,53 (35,80)		687 (663,1)	73
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	20,52 (20,46)	1,50 (1,70)	15,56 (15,80)	33,48 (33,70)	9,96 (10,19)	735 (703,98)	81
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	51,31 (51,01)	3,06 (2,89)	10,56 (10,78)	22,59 (22,93)		1052 (1035,1)	75
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$	40,67 (40,33)	2,13 (2,10)	11,58 (11,72)	24,71 (24,94)	7,32 (7,44)	983 (951,8)	70

ZUSAMMENFASSUNG

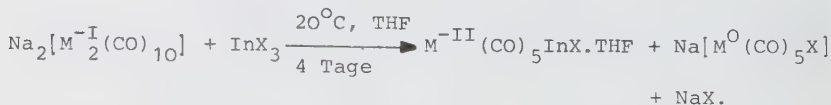
Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Umsetzungen der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate(-I) des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit den Tetrahalogeniden GeX_4 und SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), wobei gemäß,



($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Sn}$)

unter Spaltung der Metall-Metall-Bindungen in den zweikernigen Anionen monomere Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{M}'\text{X}_2 \cdot \text{THF}$ gebildet werden, in denen die Metalle der VI. Nebengruppe verzerrt oktaedrisch und das Germanium bzw. Zinn verzerrt tetraedrisch koordiniert sind.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wird gezeigt, daß die Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) grundsätzlich nach dem gleichen Disproportionierungsmechanismus ablaufen und zu den Verbindungstypen $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX} \cdot \text{THF}$ führen.

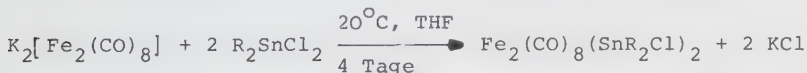
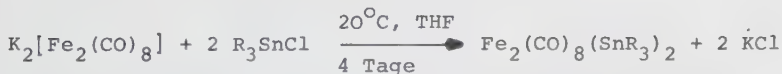


Aus der Röntgenstrukturanalyse des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ ergibt sich, daß die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{InBr} \cdot \text{THF}$ im Festzustand polymer strukturiert sind, wobei die Koordination der Indiumatome durch zwei Halogenatome aus benachbarten $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX} \cdot \text{THF}$ -Baugruppen zu einer 5-fachen Koordination erweitert wird.

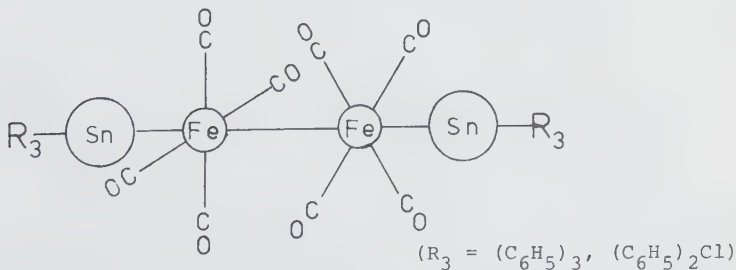
Während nämlich der In-Br-Abstand in der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{InBr}\cdot\text{THF}$ -Einheit nur 264 pm beträgt, sind die beiden anderen In-Br-Abstände (317,5 bzw. 309,5 pm) so groß, daß diese beiden zusätzlichen Bindungen in erster Näherung keine wesentlichen Funktionen zur Stabilisierung des Moleküls haben.

Diese Ergebnisse erklären einerseits, daß die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{InX}\cdot\text{THF}$ im Massenspektrometer nicht verdampfen und andererseits die Tatsache, daß sämtliche Komplexe in Lösung monomer vorliegen.

Im letzten Teil der Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß bei der Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ mit R_3SnCl bzw. R_2SnCl_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5) die Fe-Fe-Bindung des zweikernigen Anions erhalten bleibt und hierbei die dimeren kovalenten Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_3)_2$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ mit einer unverbrückten Sn-Fe-Fe-Sn-Verknüpfung gebildet werden:



Im Falle der beiden Phenylderivate $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ kann anhand der Massen-, IR- und Raman-spektren eindeutig auf das Vorliegen der trans-trans Isomeren mit linearen Sn-Fe-Fe-Sn-Bindungen geschlossen werden.



LEBENS LAUF

Eduard Sixtus

geboren am 14. November 1942 in Nürnberg
als Sohn des Elektro-Meisters Reinhard Sixtus
und seiner Ehefrau Therese, geb. Stoll.
Seit dem 28. August 1970 verheiratet.

Schulbildung, Wehrdienst und Studium:

1948 - 1953: Volksschule Langenzenn

1963 : Reifezeugnis der Oberrealschule mit
Gymnasium in Weißenburg/Bay. vom 17. Juli 1963

1963/64 : 1 Semester Geologie an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg

1964/65 : Wehrdienst

Seit dem Wintersemester 1965/66 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 24. Februar 1969

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 1. Juni 1974

Diplomarbeit von Juni 1973 bis Juni 1974:

" Über Reaktionen der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetal-
late(-I) des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit
Zinn(IV)-halogeniden "

Ab September 1973 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfs-
kraft am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197